

eRed Folder : First Hit [Previous Doc](#) [Next Doc](#) [Go to Doc#](#)

End of Result Set

L1: Entry 1 of 1

File: DWPI

Aug 9, 1994

DERWENT-ACC-NO: 1994-290972

DERWENT-WEEK: 200247

COPYRIGHT 2008 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Aromatic polycarbonate with good hydrolysis stability includes end gp.
contg. fluoro-oxy substd. phenylene, naphthylene or bi-phenylene gp.

INVENTOR: HIRAO G; ITOU T ; NAKATSUKA M ; TOTANI Y ; YAMAGUCHI T

PRIORITY-DATA: 1993JP-010518 (January 26, 1993)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
<input type="checkbox"/> JP 06220182 A	August 9, 1994	JA
<input type="checkbox"/> JP 3300445 B2	July 8, 2002	JA

INT-CL-CURRENT:

TYPE	IPC	DATE
CIPS	C08 G 64/00	20060101
CIPP	C08 G 64/10	20060101
CIPS	C08 G 64/14	20060101

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 06220182 A

BASIC-ABSTRACT:

Aromatic polycarbonate contg. a chain end gp. of formula -A-ORf (I) is new A is phenylene, naphthylene or biphenylene gp.; Rf is -(CHR1)R2; R1 is F-atom; R2 is alkyl gp. which may contain F-atom; if R1 is H, R2 is alkyl gp. contg. at least one F-atom.

Pref. also Rf is -(CHR1)(Cp (R3R4)p)(C q F2q)R5 where R1, R3, R4, R5 are H or F; p,q are integer 1-16.

ADVANTAGE - Product has good hydrolysis stability.

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 06220182 A

Disclaimer:

This English translation is produced by machine translation and may contain errors. The JPO, the INPIT, and those who drafted this document in the original language are not responsible for the result of the translation.

Notes:

1. Untranslatable words are replaced with asterisks (* **).
2. Texts in the figures are not translated and shown as it is.

Translated: 03:54:39 JST 03/04/2006

Dictionary: Last updated 02/16/2006 / Priority: 1. Chemistry

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] Aromatic polycarbonate in which at least one of the end groups has the group expressed with a general formula (1).

-A-ORf (1)

A expresses a phenylene group, a naphthylene machine, or a biphenylene machine among [type. Rf - (CHR1) R2] showing a machine (the alkyl group in which R1 contains a hydrogen atom or a fluorine atom in, and R2 may contain the fluorine atom is expressed, and when R1 is a hydrogen atom, R2 expresses the alkyl group which has at least one fluorine atom)

[Claim 2] In a general formula (1), it is Rf. Aromatic polycarbonate according to claim 1 which is the group expressed with the following formula.

- (CHR1) [Cp p (R3 R4)] (Cq F2q) R5 (R1, R3, R4, and R5 express a hydrogen atom or a fluorine atom respectively among a formula, and p and q express the integer of 1-16)

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to aromatic polycarbonate. It is related with the aromatic polycarbonate which has the group of specified structure as an end group in more detail.

[0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally, aromatic polycarbonate is known as engineering plastics excellent in transparency, a heat-resisting property, mechanical hardness, dimensional stability, etc., and is broadly used as parts, such as a car and an electric product. Usually, when manufacturing aromatic polycarbonate, it is, End encapsulant (called the molecular weight modifier, the terminator, the chain terminator, the end stop agent, etc.) is added, and

the polymerization is made in order to adjust the molecular weight of the aromatic polycarbonate manufactured (for example, U.S. Pat. No. 3028365). Most generally also in it, phenols, such as phenol or p-tert-butylphenol, are widely used as end encapsulant. [0003] Furthermore, it is reported that the compound which has various structures is useful as end encapsulant. For example, alkanolamines (U.S. Pat. No. 3085992) and imido (U.S. Pat. No. 3399172) one, Using the amine (U.S. Pat. No. 4111910) of aniline, methylaniline (U.S. Pat. No. 3275601), ammonium compounds, the 1st class, or the 2nd class as end encapsulant is proposed. However, on the other hand, it is reported that a little monoethanolamines or the amine like morpholine has the operation which decomposes polycarbonate of the amount of polymers into polycarbonate of low molecular weight (U.S. Pat. No. 3223678). Thus, although many things are reported about the end encapsulant of polycarbonate, what kind of a compound or a compound group still has whether it functions effectively as end encapsulant, and it is not fully solved. Furthermore, even if the compound of specified structure is useful as end encapsulant, let such a compound be an end group. In order even for prediction to be unable to perform at all what kind of physical properties or function the polycarbonate which it has has but to solve the chemistry of this field still more deeply, the further approach by experimental methodology is needed.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The technical problem of this invention is offering aromatic polycarbonate excellent in hydrolysis stability.

[0005]

[Means for Solving the Problem] this invention person etc. reached this invention, as a result of examining aromatic polycarbonate wholeheartedly. That is, this invention is aromatic polycarbonate in which at least one of the end groups has the group expressed with a general formula (1).

-A-ORf (1)

A expresses a phenylene group, a naphthylene machine, or a biphenylene machine among [type. Rf -(CHR1) R2 A machine is expressed ([the alkyl group in which R1 contains a hydrogen atom or a fluorine atom in, and R2 may contain the fluorine atom is expressed, and] when R1 is a hydrogen atom). R2 the alkyl group which has at least one fluorine atom is expressed -- in the compound expressed with the general formula (1) concerning] this invention -- Rf - (CHR1) R2 it is a machine (R1 and R2 express the same meaning as the above) -- more -- desirable -- Rf It is the group expressed with the following formula.

-(CHR1) [Cp p (R3 R4)] (Cq F2q) R5 (among a formula) R1, R3, R4, and R5 A hydrogen atom or a fluorine atom is expressed respectively, and it is p. And q Especially it expresses the integer of 1-16, it is Rf preferably. p And q It is the group expressed with the above-mentioned formula which is the integer of 1-12.

[0006] In the general formula (1) concerning this invention, it is Rf. as an example For example, 1-hydronalium perfluoro ethyl group, 1-hydronalium perfluoro propyl group, 1-hydronalium perfluoro butyl, 1-hydronalium perfluoro pentyl machine, 1-hydronalium perfluoro hexyl group, 1-hydronalium perfluoro heptyl machine, 1-hydronalium perfluoro octyl machine, 1-hydronalium perfluoro nonyl machine, 1-hydronalium perfluoro decyl group, 1-hydronalium perfluoro dodecyl machine, 1-hydronalium perfluoro tetradecyl machine, 1-hydronalium perfluoro pentadecyl group, A 1-hydronalium perfluoro hexadecyl machine, 1, and 1-dihydroperfluoro ethyl group, 1 and 1-dihydroperfluoro propyl group, 1, and 1-dihydroperfluoro butyl, A 1 and 1-dihydroperfluoro pentyl machine, 1, and 1-dihydroperfluoro hexyl group, A 1 and 1-dihydroperfluoro heptyl machine, 1, and 1-dihydroperfluoro octyl machine, 1 and 1-dihydroperfluoro nonyl machine, 1, and 1-dihydroperfluoro decyl group, 1, and 1-dihydroperfluoro undecyl machine, 1, and 1-dihydroperfluoro dodecyl machine, 1, and 1-dihydroperfluoro tridecyl machine, 1 and 1-dihydroperfluoro tetradecyl machine, 1, and 1-dihydroperfluoro pentadecyl group, 1, and 1-dihydroperfluoro hexadecyl machine, [0007] 1, 1, 2-trihydro perfluoro ethyl group, 1 and 1, 3-trihydro perfluoro propyl group, 1, 1, 4-trihydro perfluoro butyl, 1 and 1, 5-trihydro perfluoro pentyl machine, 1, 1, 6-trihydro perfluoro hexyl group, 1 and 1, 7-trihydro perfluoro heptyl machine, 1, 1, 8-trihydro perfluoro octyl machine, 1 and 1, 9-trihydro perfluoro nonyl machine, 1, 1, and 11-trihydro perfluoro undecyl machine, 1, 1 and 2, a 2-tetrahydro perfluoro propyl group, A 1, 1, 2, and 2-tetrahydro perfluoro butyl, 1, 1 and 2, and 2-tetrahydro perfluoro pentyl machine, A 1, 1, 2, and 2-tetrahydro perfluoro hexyl group, 1, 1 and 2, and 2-tetrahydro perfluoro heptyl machine, A 1, 1, 2, and 2-tetrahydro perfluoro octyl machine, 1, 1 and 2, and 2-tetrahydro perfluoro nonyl machine, 1, 1, 2, and 2-tetrahydro perfluoro decyl group, 1, 1 and 2, and 2-tetrahydro perfluoro undecyl machine, 1, 1 and 2, and 2-tetrahydro perfluoro dodecyl machine, 1, 1 and 2, and 2-tetrahydro perfluoro tetradecyl machine, A 1, 1, 2, and 2-tetrahydro perfluoro pentadecyl group, 1, 1 and 2, and 2-tetrahydro perfluoro hexadecyl machine, 1, 1, 2, 2, 3-PENTA hydronalium perfluoro propyl group, 1, 1, 2 and 2, 4-PENTA hydronalium perfluoro butyl, 1, 1, 2, 2, 5-PENTA hydronalium perfluoro pentyl machine, 1, 1, 2 and 2, 7-PENTA hydronalium perfluoro heptyl machine, 1, 1, 2, 2, 8-PENTA hydronalium perfluoro octyl machine, 1, 1, 2 and 2, 10-PENTA hydronalium perfluoro decyl group, 1, 1, 2 and 2, and 12-PENTA hydronalium perfluoro dodecyl machine, 1, 1, 2 and 2, 14-PENTA hydronalium perfluoro tetradecyl machine, [0008] 1, 1, 2, 2, 3, and 3-hexahydro perfluoro butyl, 1, 1, 2, 2 and 3, and 3-hexahydro perfluoro pentyl machine, 1, 1, 2, 2, 3, and 3-hexahydro perfluoro hexyl group, 1, 1, 2, 2 and 3, and 3-hexahydro perfluoro heptyl machine, 1, 1, 2, 2, 3, and 3-hexahydro perfluoro octyl machine, 1, 1, 2, 2 and 3, and 3-hexahydro perfluoro nonyl machine, 1, 1, 2, 2, 3, and 3-hexahydro perfluoro decyl group, 1, 1, 2, 2 and 3, and 3-hexahydro perfluoro undecyl machine, 1, 1, 2, 2, 3, and 3-hexahydro perfluoro dodecyl machine, 1, 1, 2, 2 and 3, and 3-hexahydro perfluoro tetradecyl machine, 1,

1, 2, 2, 3, and 3-hexahydro perfluoro pentadecyl group, 1, 1, 2, 2, 2, 3, and 3-hexahydro perfluoro hexadecyl machine, 1, 1, 2, 2, 3, 3, 4-hepta-hydronalium perfluoro butyl, 1, 1, 2, 2, 3, 3, a 5-hepta-hydronalium perfluoro pentyl machine, 1, 1, 2, 2, 3 and 3, a 7-hepta-hydronalium perfluoro heptyl machine, 1, 1, 2, 2, 3 and 3, a 8-hepta-hydronalium perfluoro octyl machine, 1, 1, 2, 2, 3, 3, a 10-hepta-hydronalium perfluoro decyl group, 1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, and 4-octahydro perfluoro pentyl machine, 1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, and 4-octahydro perfluoro hexyl group, 1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, and 4-octahydro perfluoro heptyl machine, 1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, and 4-octahydro perfluoro octyl machine, 1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, and 4-octahydro perfluoro decyl group, 1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, and 4-octahydro perfluoro undecyl machine, 1, 1, 2, 2, 3, 3 and 4, and 4-octahydro perfluoro dodecyl machine, 1, 1, 2, 2, 3, 3 and 4, and 4-octahydro perfluoro tetradecyl machine, [0009] 1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, a 5-nona hydronalium perfluoro pentyl machine, 1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, a 6-nona hydronalium perfluoro hexyl group, 1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, a 8-nona hydronalium perfluoro octyl machine, 1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, a 10-nona hydronalium perfluoro decyl group, A 1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, and 14-nona hydronalium perfluoro tetradecyl machine, 1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, and 5-deca hydronalium perfluoro hexyl group, 1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, and 5-deca hydronalium perfluoro octyl machine, 1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, and 5-deca hydronalium perfluoro decyl group, 1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, and 5-deca hydronalium perfluoro tetradecyl machine, 6-perfluoro methylhexyl machine, 6-perfluoro ethylhexyl machine, 6-perfluoro butyl hexyl group, 6-perfluoro hexyl hexyl group, 7-perfluoro methyl heptyl machine, 8-perfluoro methyl octyl machine, 8-perfluoro butyl octyl machine, 9-perfluoro propyl undecyl machine, 10-perfluoro pentyl decyl group, 11-perfluoro octyl undecyl machine and 12-perfluoro butyl dodecyl machine can be mentioned.

[0010] Moreover, in the general formula (1) concerning this invention, A expresses a phenylene group, a naphthylene machine, or a biphenylene machine, and [these groups] the alkyl group of carbon numbers 1-8, the alkoxy group of carbon numbers 1-8, and a halogen atom (for example, a fluorine atom, a chlorine atom, a bromine atom) -- single displacement -- or [it may be many replaced and] as an example 1, 2-phenylene group, 1, 3-phenylene group, 1, 4-phenylene group, 1, 2-naphthylene machine, 1, 3-naphthylene machine, 1, 4-naphthylene machine, 1, 5-naphthylene machine, 1, 6-naphthylene machine, 1, 8-naphthylene machine, 2, 3-naphthylene machine, 2,6-naphthylene, 2, 7-naphthylene machine, A 2 and 2'-biphenylene machine, 2, a - biphenylene machine, and 4 '3, 3'-biphenylene machine, A - biphenylene machine, and 3 and 4 '4, 4'-biphenylene machine or the alkylation of these carbon numbers 1-8, Can mention the alkoxy displacement of carbon numbers 1-8, and a halogenation derivative, and more preferably A 1, 4-phenylene group, 1, 4-naphthylene machine, 1, 5-naphthylene machine, 2,6-naphthylene, 2, 7-naphthylene machine, 4, and 4'-biphenylene machine or alkylation of these carbon numbers 1-4, alkoxy displacement of carbon numbers 1-4, It is a halogenation derivative.

[0011] As suitable end encapsulant used when at least one of the end groups of this invention manufactures the aromatic polycarbonate which has the group expressed with a general formula (1), the compound expressed with a general formula (1-A) can be mentioned.
Y-A-ORf (1-A)

Rf and A are the same as the above among a formula -- Y -OH group and -OM group -- - M expresses an OCOZ group, - COOH group, -COOM group, or -COZ group, and a metal ion and Z express a halogen atom -- [Y] in the compound expressed with the general formula (1-A) concerning this invention - M expresses a metal ion for OH group, -OM group, -OCOZ group, - COOH group, -COOM group, or -COZ group, and Z expresses a halogen atom, and as M It is alkali metal ion or an alkaline earth metal ion univalent [desirable] or divalent. Lithium, sodium, potassium, calcium ion, etc. can be mentioned as an example, a fluorine atom, a chlorine atom, and a bromine atom can be preferably mentioned as Z, and it is a chlorine atom more preferably.

[0012] The compound expressed with the general formula (1-A) concerning this invention can be manufactured by a well-known method. For example, in a general formula (1-A), the compound by which Y is expressed with -OH group or - COOH group can be manufactured by the method of a description to U.S. Pat. No. 4886619, for example. In a general formula (1-A), it is the compound by which Y is expressed with -OCOZ group, and for example, Y can make carbonyl chloride able to act on the compound which is -OH group, and Z can manufacture the compound which is a chlorine atom, for example. In a general formula (1-A), in the compound by which Y is expressed with -COZ group, for example, Y can make thionyl chloride or OGIZARIRU chloride able to act on the compound which is - COOH group, and Z can manufacture the compound which is a chlorine atom. In a general formula (1-A), for example, Y can make an alkali metal base or alkaline earth bases, such as sodium hydroxide, potassium hydroxide, and a calcium hydroxide, able to act on the compound which is -OH group in an aqueous solution, and the compound by which Y is expressed with -OM group can be manufactured. In a general formula (1-A), for example, Y can make an alkali metal base or alkaline earth bases, such as sodium hydroxide, potassium hydroxide, and a calcium hydroxide, able to act on the compound which is - COOH group in an aqueous solution, and the compound by which Y is expressed with -COOM group can be manufactured.

[0013] Although at least one of the end groups of this invention can mention the group shown below typically as a group expressed with a general formula (1) in the aromatic polycarbonate which has the group expressed with a general formula (1), of course, this invention is not limited to these.

Illustration number illustration machine 1.2- Phenyl group 2.2- (1'-hydronalium perfluoro butyloxy) Phenyl group 3.2-(1', 1'-dihydroperfluoro dodecyloxy) phenyl group 4.3-(1', 1'-dihydroperfluoro nonyloxy) phenyl group 5.3- (1', 1'-dihydroperfluoro hexyloxy) Phenyl group

6.3-(1, 1, 2, 2'-tetrahydro perfluoro pentyloxy) phenyl group 7.4-(1'-hydronalium perfluoro ethyloxy) phenyl group 8.4- (1', 1'-dihydroperfluoro tetradecyl oxy-) (1'-hydronalium perfluoro butyloxy) Phenyl group 9.4-(1'-hydronalium perfluoro octyloxy) phenyl group 10.4-(1', 1'-dihydroperfluoro ethyloxy) phenyl group [0014] 11.4- Phenyl group 12.4-(1', 1'-dihydroperfluoro hexyloxy) phenyl group 13.4-(1', 1'-dihydroperfluoro octyloxy) phenyl group 14.4- (1', 1'-dihydroperfluoro butyloxy) 1 and 1 -- 7'-trihydro perfluoro heptyloxy phenyl group 15.4-(1, 1, 11'-trihydro perfluoro undecyloxy) phenyl group 16.4-(1, 1, 2, 2'-tetrahydro perfluoro butyloxy) phenyl group 17.4- 1, 1, and 2 -- 2'-tetrahydro perfluoro pentyloxy phenyl group 18.4-(1, 1, 2, 2'-tetrahydro perfluoro hexyloxy) phenyl group 19.4-(1, 1, 2, 2'-tetrahydro perfluoro decyloxy) phenyl group 20.4- (1, 1, 2, 2, 8'-PENTA hydronalium perfluoro octyloxy) phenyl group 21.4- (one -- ' -- one -- ' -- two -- ' -- two -- ' -- three -- ' -- three -- ' -- hexahydro -- perfluoro -- butyloxy) phenyl group 22.4- (1, 1, 2, 2, 3, 3, and 4 -- ' --) 4'-octahydro perfluoro octyloxy FU ENIRU machine 23.4- (one -- ' -- one -- ' -- two -- ' -- two -- ' -- three -- ' -- three -- ' -- four -- ' -- four -- ' -- five -- ' -- five -- ' -- deca -- hydronalium -- perfluoro -- decyloxy one) a phenyl group 24.4-(7-perfluoro ethyl heptyloxy) phenyl group 25.4-(11-perfluoro octyl undecyloxy) phenyl group [0015] 26.4- 1' -- 1'-dihydroperfluoro hexyloxy-3-methylphenyl machine 27.4-(1', 1'-dihydroperfluoro butyloxy)-3-methoxyphenyl machine 28.4-(1', 1'-dihydroperfluoro hexyloxy)-2-fluoro phenyl group 29.4- (1' and 1'-dihydroperfluoro propyloxy)-2-chlorophenyl machine 30.4- (1', 1'-dihydroperfluoro hexyloxy)-3-chlorophenyl machine 31.1-(1', 1'-dihydroperfluoro ethyloxy)-2-naphthyl group 32.2- 1, 1, 2, and 2 -- 4'-PENTA hydronalium perfluoro butyloxy-1-naphthyl group 33.3-(1', 1'-dihydroperfluoro butyloxy)-1-naphthyl group 34.3-(1', 1'-dihydroperfluoro propyloxy)-2-naphthyl group 35.3- 2-naphthyl-group 37.4- (1, 1, 2, and 2'-tetrahydro perfluoro hexyloxy)-2-naphthyl group 36.3-(one -- ' -- one -- ' -- two -- ' -- two -- ' -- three -- ' -- three -- ' -- seven -- ' -- hepta--- hydronalium -- perfluoro -- heptyloxy)- (1'-hydronalium perfluoro butyloxy)-1-naphthyl Group 38.4-(1', 1'-dihydroperfluoro butyloxy)-1-naphthyl group 39.4-(1', 1'-dihydroperfluoro hexyloxy)-1-naphthyl group 40.4-(1', 1'-dihydroperfluoro octyloxy)-2-chloro 1-naphthyl group [0016] 41.4- (6'-perfluoro methylhexyl oxy)-1-naphthyl group 42.4-(1, 1, 8'-trihydro perfluoro octyloxy)-1-naphthyl group 43.5-(1'-hydronalium perfluoro ethyloxy)-1-naphthyl group 44.5- (1'-hydronalium perfluoro butyloxy)-1-naphthyl group 45.5-(1', 1'-dihydroperfluoro butyloxy)-1-naphthyl group 46.5-(1', 1'-dihydroperfluoro hexyloxy)-1-naphthyl group 47.5- (1' and 1'-dihydroperfluoro octyloxy)-1-naphthyl group 48.5-(1, 1, 7'-trihydro perfluoro heptyloxy)-1-naphthyl group 49.6-(1'-hydronalium perfluoro ethyloxy)-1-naphthyl group 50.6- (1'-hydronalium perfluoro butyloxy)-2-naphthyl group 51.6-(1'-hydronalium perfluoro hexyloxy)-2-naphthyl group 52.6-(1', 1'-dihydroperfluoro pentyloxy)-2-naphthyl group 53.6- (1' and 1'-dihydroperfluoro hexyloxy)-2-naphthyl group 54.6 - (1', 1'-dihydroperfluoro octyl) Oxy--1-ethyl 2-naphthyl group 55.6-(1, 1, 7'-trihydro perfluoro heptyloxy)-2-naphthyl group [0017] 56.6- (1, 1, 2, and 2'-tetrahydro

perfluoro heptyloxy)-2-naphthyl group 57.6-(one -- ' -- one -- ' -- two -- ' -- three -- ' -- three -- ' - hexahydro -- perfluoro -- hexyloxy one)-2-naphthyl group 58.6- (1, 1, 2, 2, 3, 3, and 4 -- ' --) 4'-octahydro perfluoro hexyloxy-2-naphthyl group 59.7-(1'-hydronalium perfluoro propyloxy)-2-naphthyl group 60.7-(1'-hydronalium perfluoro pentyloxy)-2-naphthyl group 61.7-1' -- 1'-dihydroperfluoro butyloxy-2-naphthyl group 62.7- (1' --) 1'-dihydroperfluoro octyloxy-2-naphthyl group 63.7- (1' --) 1, 2, 2, 3, 3, and 4 -- ' -- 4'-octahydro perfluoro pentyloxy-2-naphthyl group 64.8- (1' --) 1'- dihydroperfluoro butyloxy-1-naphthyl group 65.2-[2'- (1' --) 1'- dihydroperfluoro hexyl oxy-phenyl] biphenyl 66.2-[4'-(1', 1'-dihydroperfluoro octyl) oxy-phenyl] phenyl group 67.3-[3'- (1', 1'-JI) Hydronalium perfluoro butyloxy phenyl] phenyl group 68.4-[3'-(6'-perfluoro butyl hexyloxy) phenyl] phenyl group 69.3-[4'-(1'-hydronalium perfluoro ethyloxy) phenyl] phenyl group 70.4-[4'- (1'-hydronalium perfluoro ethyloxy) phenyl] phenyl group 71.4-[4'-(1'-hydronalium perfluoro butyloxy) phenyl] phenyl group 72.4- [4'- (1' --) 1'- dihydroperfluoro butyloxy phenyl] phenyl group 73.4-[4'- (1' --) 1'- dihydroperfluoro octyloxy phenyl] phenyl group 74.4-[4'- (1' --) 1' and 11'- trihydro perfluoro undecyloxy phenyl] phenyl group 75.4-[4'-(1, 1, 2, 2'-tetrahydro perfluoro heptyloxy) phenyl] phenyl group 76.4-[4'- (1' --) 1'-dihydroperfluoro octyloxy -- a phenyl]-3-chlorophenyl machine 77.4-[4'-(1'-hydronalium perfluoro butyloxy) phenyl]-3-methylphenyl machine [0018] Aromatic polycarbonate of this invention At least one sort of aromatic dihydroxy compounds, It can manufacture from the compound expressed with a carbonate precursor and at least one sort of general formulas (1-A), a well-known interfacial-polymerization method, a solution-polymerization method, or an ester interchange method can be used in a person skilled in the art as the manufacture method, and especially an interfacial-polymerization method is the desirable manufacture method. When manufacturing the aromatic polycarbonate which has the new end group of this invention, the compound expressed with a general formula (1-A) acts as end encapsulant, and it is useful to control or adjust the molecular weight of aromatic polycarbonate in the manufacturing process of aromatic polycarbonate of this invention. By operation of a carbonate precursor, these end encapsulants and aromatic dihydroxy compounds form carbonate binding or an ester bond, and generate the aromatic polycarbonate which has the end group expressed with the general formula (1) of this invention. In addition, carbonate binding is set to the compound expressed with a general formula (1-A). It is formed when Y uses the compound which is -OH group, -OM group, or -OCOZ group, and on the other hand, an ester bond is formed, when Y uses the compound which is - COOH group, -COOM group, or -COZ group. [0019] [the weight average molecular weight / with the amount of the compound used expressed with the general formula (1-A) used in the case of manufacture] although the weight average molecular weight of aromatic polycarbonate of this invention can take arbitrary weight average molecular weights It is desirable that they are about 15000 - about 150000 weight average molecular weight in consideration of many physical properties, such as

shaping workability and impact resistance nature, and they are about 20000 - about 100000 weight average molecular weight more preferably. It depends for a weight average molecular weight on the quantity of the compound generally expressed with the general formula (1-A) used at the time of aromatic polycarbonate generation. If the amount of the compound used expressed with a general formula (1-A) increases generally, the weight average molecular weight of aromatic polycarbonate will become small, and if the amount of the compound used expressed with a general formula (1-A) decreases conversely, the weight average molecular weight of aromatic polycarbonate will become large. Generally, as for the amount of the compound used expressed with a general formula (1-A), it is desirable that they are about 1.2 - about 10.0mol % to the quantity of the aromatic dihydroxy compound to be used, and it is still more desirable. [about 1.5 - about 7.0mol% of]

[0020] Generally the end encapsulant expressed with a general formula (1-A) is set for the reaction of an aromatic dihydroxy compound and a carbonate precursor. You may make it exist with an aromatic dihydroxy compound in advance of addition of the beginning, i.e., a carbonate precursor, or it can also supply continuously one by one with addition of a carbonate precursor. the compound expressed with a general formula (1-A) when manufacturing polycarbonate of this invention -- a kind -- or more than one can be used. When only a kind is used, the end group of aromatic polycarbonate turns into a group which all has the same structure. Moreover, when more than one are used together, it becomes the form which various end groups mixed with the number, the quantity, and the type of the compound expressed with the used general formula (1-A). Furthermore, the compound expressed with a general formula (1-A) can also be used combining other well-known end encapsulants in the range which does not spoil the effect of a request of this invention. The compound expressed with a general formula (1-A) when manufacturing aromatic polycarbonate of this invention, When using together other well-known end encapsulants, among all the end encapsulants, it is desirable that it is more than 30 mol %, as for the rate of a compound expressed with a general formula (1-A), it is more desirable that it is more than 50 mol %, and it is desirable that it is especially more than 60 mol %.

[0021] As end encapsulants other than the compound expressed with a general formula (1-A), they are the chloro hoe mate compound of a univalent hydroxy aromatic compound and a univalent hydroxy aromatic compound, the compound which has a univalent carboxylic acid group, the chloride compound of univalent carboxylic acid, etc., for example. As a univalent hydroxy aromatic compound, for example Phenol, p-cresol, o-ethylphenol, p-ethylphenol, p-isopropyl phenol, p-tert-butylphenol, p-cumyl phenol, p-cyclohexyl phenol, p-octyl phenol, p-nonyl phenol, 2, 4-xyleneol, p-methoxy phenol, p-hexyloxy phenol, p-decyloxy phenol, o-chlorophenol, m-chlorophenol, p-chlorophenol, p-bromo phenol, PENTA bromo phenol, pentachlorophenol, p-phenylphenol, p-isopropenyl phenol, 2, 4-JI (1-methyl 1-phenylethyl)

phenol, They are phenols, such as beta naphthol, alpha naphthol, p-(2, 4, 4'-bird methyl chromanyl) phenol, and 2-(4'-methoxyphenyl)-2-(4"-hydroxyphenyl) propane.

[0022] As a chloro hoe mate compound of a univalent hydroxy aromatic compound, it is the chloro hoe mate derivative of an above-mentioned univalent hydroxy aromatic compound etc. moreover, as a compound which has a univalent carboxylic acid group For example, acetic acid, propionic acid, butanoic acid, valeric acid, caproic acid, oenanthic acid, Caprylic acid, 2, and 2-dimethyl propionic acid, 3-methyl butanoic acid, 3, and 3-dimethyl butanoic acid, 4-methyl valeric acid, 3, and 3-dimethyl valeric acid, 4-methyl caproic acid, Fatty acid, such as 2, 4-dimethyl valeric acid, 3, 5-dimethyl caproic acid, and phenoxyacetic acid, Benzoic acid, p-methyl benzoic acid, p-tert-butyl benzoic acid, p-propyloxy benzoic acid, It is benzoic acid, such as p-butoxy benzoic acid, p-hexyloxy benzoic acid, p-octyloxy benzoic acid, p-phenyl benzoic acid, p-benzyl benzoic acid, and para chlorobenzoic acid. It is the chloride derivative of the compound which has the above-mentioned univalent carboxylic acid group as a chloride compound of univalent carboxylic acid etc. In addition, the alkali metal (for example, lithium, sodium, potassium) salt of the compound which has an above-mentioned univalent hydroxy aromatic compound or an above-mentioned univalent univalent carboxylic acid group, and an alkaline earth metal (for example, calcium) salt can also be used as end encapsulant.

[0023] As an aromatic dihydroxy compound used when manufacturing the aromatic polycarbonate compound of this invention, the compound expressed with a general formula (2) can be mentioned.

HO-R-OH (2)

(The inside of a formula and R are displacement aromatic hydrocarbon machines which have substituents, such as an aromatic hydrocarbon machine or an alkyl group, a cycloalkyl machine, an alkenyl group, an aryl group, a halogen atom, a nitro group, or an alkoxy group) In the above-mentioned general formula (2), Group R is a general formula (3) preferably.

-Ar1-B-Ar2- (3)

It is the group expressed with (Ar1 and Ar2 are the bivalent aromatic series machines of a monocycle respectively among a formula, and B is a group which connects Ar1 and Ar2). In the above-mentioned general formula (3), [Ar1 and Ar2] It is the bivalent aromatic series machine of a monocycle respectively, and preferably, it is the displacement phenylene group which has a phenylene group or a substituent, and hydrocarbon groups, such as an alkyl group, a cycloalkyl machine, an alkenyl group, and an aryl group, halogen, a nitro group, an alkoxy group, etc. are mentioned as a substituent, for example.

[0024] Both Ar1 and Ar2 are p-phenylene group, m-phenylene group, or o-phenylene group, one side is p-phenylene group, it is desirable that one side is m-phenylene group or o-phenylene group, and it is especially desirable that both Ar1 and Ar2 are p-phenylene groups. B may be a group which connects Ar1 and Ar2, and may be a single bond or a divalent

hydrocarbon group, and a group that contains atoms other than carbon, such as -O-, -S-, -SO-, -SO₂-, and -CO-, and hydrogen further. [hydrocarbon group / divalent] although alkylidene machines, such as hydrocarbon group of saturation, for example, methylene, ethylene, 2, and 2-propylidene and cyclohexylidene, are raised You may be the hydrocarbon group which the group replaced by the aryl group etc. is also included, and contains an aromatic series machine and the hydrocarbon group of other unsaturation.

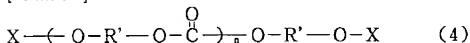
[0025] As an example of an aromatic dihydroxy compound Bis(4-hydroxyphenyl) methane, bis(2-methyl 4-hydroxy) methane, Bis(3-methyl 4-hydroxy) methane, 1, and 1-bis(4'-hydroxyphenyl) ethane, 1, 2-bis(4'-hydroxyphenyl) ethane, bis(4-hydroxyphenyl) phenyl methane, Bis(4-hydroxyphenyl) diphenylmethane, bis(4-hydroxyphenyl)-1-naphthyl methane, 1 and 1-bis(4'-hydroxyphenyl)-1-phenyl ethane, 2 and 2-bis(4'-hydroxyphenyl) propane "[bisphenol A]", 1 and 1-bis(4'-hydroxyphenyl)-3-methyl propane, 1, 3-bis(4'-hydroxyphenyl)-1, and 1-dimethyl propane, 2-(4'-hydroxyphenyl)-2-(3'-hydroxyphenyl) propane, 2 and 2-bis(4'-hydroxyphenyl) butane, 1, and 1-bis(4'-hydroxyphenyl)-3-methyl butane, 2, and 2-bis(4'-hydroxyphenyl) pentane, 2, and 2-bis(4'-hydroxyphenyl)-4-methyl pentane, 2 and 2-bis(4'-hydroxyphenyl) hexane, 4, and 4-bis(4'-hydroxyphenyl) heptane, 2 and 2-bis(4'-hydroxyphenyl) octane, 2, and 2-bis(4'-hydroxyphenyl) nonane, bis(3, 5-dimethyl 4-hydroxyphenyl) methane, 2, and 2-bis(3'-methyl 4'-hydroxyphenyl) propane, [0026] 2 and 2-bis(3'-ethyl 4'-hydroxyphenyl) propane, 2 and 2-bis(3'-n-propyl 4'-hydroxyphenyl) propane, 2 and 2-bis(3'-isopropyl 4'-hydroxyphenyl) propane, 2 and 2-bis(3'-sec-butyl 4'-hydroxyphenyl) propane, 2 and 2-bis(3'-tert-butyl 4'-hydroxyphenyl) propane, 2 and 2-bis(3'-cyclohexyl 4'-hydroxyphenyl) propane, 2 and 2-bis(3'-allyl compound 4'-hydroxyphenyl) propane, 2 and 2-bis(3'-methoxy 4'-hydroxyphenyl) propane, 2 and 2-screw (3', 5'-dimethyl 4'-hydroxyphenyl) Propane, 2 and 2-bis(2, 3, 5, 6'-tetramethyl 4'-hydroxyphenyl) propane, 2 and 2-bis(3'-chloro 4'-hydroxyphenyl) propane, 2 and 2-bis(3', 5'-dichloro 4'-hydroxyphenyl) propane, 2, and 2-bis(3'-bromo 4'-hydroxyphenyl) propane, 2, and 2-bis(3', 5'-dibromo 4'-hydroxyphenyl) propane, 2 and 2-bis(2', 6'-dibromo 3', 5'-dimethyl 4'-hydroxyphenyl) propane, Bis(hydroxy aryl) alkane, such as bis(4-hydroxyphenyl) cyano methane, 1-cyano 3, and 3-bis(4'-hydroxyphenyl) butane, 2, and 2-bis(4'-hydroxyphenyl) hexafluoropropane [0027] 1 and 1-bis(4'-hydroxyphenyl) cyclopentane, 1, and 1-bis(4'-hydroxyphenyl) cyclohexane, 1 and 1-bis(3'-methyl 4'-hydroxyphenyl) cyclohexane, 1 and 1-bis(3', 5'-dimethyl 4'-hydroxyphenyl) cyclohexane, 1 and 1-bis(3', 5'-dichloro 4'-hydroxyphenyl) cyclohexane, 1 and 1-bis(4'-hydroxyphenyl)-4-methylcyclohexane, 1 and 1-screw (4'-hydroxyphenyl) -3, 3, 5-trimethylcyclohexane, 1 and 1-bis(4'-hydroxyphenyl) cycloheptane, 1, and 1-bis(4'-hydroxyphenyl) cyclooctane, 1 and 1-bis(4'-hydroxyphenyl) cyclo nonane, 1, and 1-bis(4'-hydroxyphenyl) cyclo dodecane, 2 and 2-bis(4'-hydroxyphenyl) norbornane, 8, and 8-bis(4'-hydroxyphenyl) tricyclo [5.2.1.02.6] Deccan, Bis(hydroxy aryl) cycloalkane [such as 2 and 2-bis(4'-hydroxyphenyl) adamantane,], 4, and 4'-

dihydroxy diphenyl ether, Bis(hydroxy aryl) ether, such as 3, 3' - dimethyl 4 and 4'-dihydroxy diphenyl ether, and ethylene glycol bis(4-hydroxyphenyl) ether, [0028] 4 and 4'-dihydroxydiphenyl sulfide, 3, 3' - dimethyl 4 and 4'-dihydroxydiphenyl sulfide, 3, 3'-dicyclohexyl 4, 4'-dihydroxydiphenyl sulfide, 3, 3' - diphenyl 4 and 4'-dihydroxydiphenyl sulfide, Bis(hydroxy aryl) sulfide, such as 3, 3, 5, 5'-tetramethyl 4 and 4'-dihydroxydiphenyl sulfide, Bis(hydroxy aryl) sulfoxide, such as 4 and 4'-dihydroxydiphenyl sulfoxide, 3, and 3' - dimethyl 4 and 4' dihydroxy diphenyl sulfoxide, 4 and 4'-dihydroxy diphenylsulfone, 3, 3' - dimethyl 4 and 4'-dihydroxy diphenylsulfone, 3, 3' - diphenyl 4 and 4'-dihydroxy diphenylsulfone, Bis(hydroxy aryl) ketone, such as bis(hydroxy aryl) sulfone, such as 3 and 3' - dichloro 4 and 4'-dihydroxy diphenylsulfone, bis(4-hydroxyphenyl) ketone, and bis(3-methyl 4-hydroxyphenyl) ketone [0029] 6 and 6 - dihydroxy 2, 2, and 3, 3'-tetrahydro 3, and '3, 3 and 3' - tetramethyl 1 and 1' - Spirobi (1H-indene) -- "[SUPIROBI Indang bisphenol]" -- [furthermore,] 7 and 7-dihydroxy 3, 3, 4, and 4 - tetrahydro 4, and '4, 4 and 4' - tetramethyl 2 and 2' - Spirobi (2H-1-benzopyran) -- "[Spirobi chroman]" -- A transformer 2, 3-bis(4'-hydroxyphenyl)-2-butene, 9 and 9-bis(4'-hydroxyphenyl) fluorene, 3, and 3-bis(4'-hydroxyphenyl)-2-butanone, 1, 6-bis(4'-hydroxyphenyl)-1, 6-hexane dione, 1 and 1-dichloro 2, 2-bis(4'-hydroxyphenyl) ethylene, 1 and 1-dibromo 2, 2-bis(4'-hydroxyphenyl) ethylene, 1 and 1-dichloro 2, 2-bis(3' - phenoxy 4'-hydroxyphenyl) ethylene, alpha, alpha, alpha', and alpha' - tetramethyl alpha and alpha -- ' - bis (4-hydroxyphenyl)-para xylene, alpha, alpha, alpha', and alpha' - tetramethyl alpha and alpha'-bis(4-hydroxyphenyl)-meta xylene, [0030] 3 and 3-bis(4-hydroxyphenyl) phthalide, 2, 6-dihydroxy dibenzo p-dioxin, 2, 6-dihydroxy CHIANTOREN, 2, 7-dihydroxy phenoxathiin, 2, 7-dihydroxy 9, 10-dimethyl phenazine, 3, 6-dihydroxy dibenzofuran, 3, 6-dihydroxy dibenzo thiophene, 4, and 4'-dihydroxy biphenyl, 1, 4-dihydroxy naphthalene, 1, 5-dihydroxy naphthalene, 2, 6-dihydroxy naphthalene, 2, 7-dihydroxy naphthalene, 2, and 7-dihydroxy pyrene etc. is mentioned. Besides the above-mentioned aromatic dihydroxy compound, hydroquinone, resorcinol, etc. are used similarly. Furthermore, bisphenol (aromatic dihydroxy compound) including the ester bond which can be manufactured by making 2mol of bisphenol A, iso lid ROIRU chloride, or 1mol of tele lid ROIRU chloride react, for example is useful. These are independent, or two or more sorts may use them, mixing. Especially the aromatic dihydroxy compound used preferably is bisphenol A. [0031] As a carbonate precursor, halogenation carbonyl, a HAROHO mate compound, A dialkyl carbonate compound, a diaryl carbonate compound, and an alkyl aryl carbonate compound can be mentioned, and they are halogenation carbonyl and a HAROHO mate compound preferably. Although the carbonyl chloride called carbonyl chloride is usually used as halogenation carbonyl, the halogenation carbonyl guided from halogen other than chlorine, for example, a carbonyl bromide, iodination carbonyl, carbonyl fluoride, etc. are sufficient, and you may be these mixtures. Moreover, although you may be the compound which has the

capability to make a HAROHO mate machine form, for example, bis(trichloromethyl) carbonate which is the trimer of a trichloromethyl chloro hoe mate or carbonyl chloride which is a dimer of carbonyl chloride, it is desirable to usually use carbonyl chloride. As a HAROHO mate compound, the screw of a screw or a MONOHARO hoe mate compound, and the shape of oligomer or a MONOHARO hoe mate compound is used, and the compound typically expressed with a general formula (4) and (** 1) can be mentioned.

[0032]

[Formula 1]



([X express a hydrogen atom or a HAROKARUBONIRU machine among a formula, and / X / at least one X is a HAROKARUBONIRU machine, and] [the compound expressed with the general formula (4) to which R' expresses a divalent aliphatic series machine or a divalent aromatic series machine, and n expresses 0 or a positive integer] It is the BISUHARO hoe mate compound and the oligomer-like BISUHARO hoe mate compound which are guided from the BISUHARO hoe mate compound guided from an aliphatic dihydroxy compound, an oligomer-like BISUHARO hoe mate compound, and an aromatic dihydroxy compound. In a general formula (4), as divalent aliphatic series machine R' The alkylene group of carbon numbers 2-20 and the cyclo alkylene group of carbon numbers 4-12 are mentioned. For example, the shape of a normal chain or branched state ethylene, a propylene machine, a butylene group, A pentylene machine, a hexylene machine, a heptylene machine, an octylene machine, a nonylene group, Divalent hydrocarbon groups, such as a decylene machine, an undecylene machine, and a dodecylene machine, Moreover, they are a cyclobutylene machine, a cyclo pentylene machine, a cyclo hexylene machine, a cyclo heptylene machine, a cyclo octylene machine, a cyclo nonylene group, a cyclo decylene machine, a cyclo undecylene machine, cyclo dodecylene machines, or those cyclic hydrocarbon machines of the valence replaced arbitrarily.

[0033] As an example of these aliphatic dihydroxy compounds Ethylene glycol, 1, 3-propanediol, 1, 4-butanediol, 1,5-pentanediol, 3-methyl 1,5-pentanediol, 1, 6-hexandiol, 1, 5-hexandiol, 1, 7-heptane diol, 1, 8-octanediol, 1, 9-nonane diol, 1, 10-Deccan diol, 1 and 11-undecane diol, 1, 12-dodecane diol, neopentyl glycol, 2-ethyl 1, 6-hexandiol, 2-methyl 1, 3-propanediol, 1, 3-cyclohexane diol, 1, 4-cyclohexane diol, 2, and 2-bis(4'-hydroxy cyclohexyl) propane etc. can be mentioned. Moreover, divalent aliphatic series machine R' also contains a group which is expressed with a general formula (5).

-R"-Ar3 -R"- (5)

In a general formula (5) (R" expresses the alkylene group of carbon numbers 1-6 among a formula, and Ar3 express the divalent aromatic series machine of carbon numbers 6-12) R"

group expresses the alkylene group of carbon numbers 1-6, and it For example, the shape of a normal chain or a branched state methylene group, The divalent hydrocarbon group of ethylene, a propylene machine, a butylene group, a pentylene machine, and a hexylene machine is mentioned, and it is Ar³. A machine expresses the divalent aromatic series machine of carbon numbers 6-12, and a phenylene group, a displacement phenylene group, a naphthylene machine, etc. are mentioned.

[0034] As an example of this kind of aliphatic dihydroxy compound All [a KISHIRI range], 1, 4-bis(2'-hydroxyethyl) benzene, 1, 4-bis(3'-hydroxypropyl) benzene, 1, 4-bis(4'-hydroxy butyl) benzene, 1, 4-bis(5'-hydroxy pentyl) benzene, 1, and 4-bis(6'-hydroxy hexyl) benzene etc. can be mentioned. In a general formula (4), R' machine can mention the aromatic dihydroxy compound mentioned above, for example, bisphenol A, hydroquinone, etc. as an aromatic dihydroxy compound which is an aromatic series machine. Furthermore, the oligomer-like screw or the MONOHARO hoe mate compound may have R' machine with which structures differ in the same molecule. These HAROHO mate compounds can also be used using it independently, or mixing and using it, and mixing with halogenation carbonyl further. As a dialkyl carbonate compound, a diaryl carbonate compound, and an alkyl aryl carbonate compound The diphenyl carbonate replaced by dimethyl carbonate, diphenyl carbonate, the methylphenyl carbonate compound, the halogen atom, the nitro group, etc. and these mixtures are mentioned.

[0035] When manufacturing aromatic polycarbonate of this invention by an interfacial-polymerization method, as a carbonate precursor, halogenation carbonyl or/and a HAROHO mate compound are used preferably. In using halogenation carbonyl although a carbonate precursor may be used in the state of any of a gas, a liquid, and a solid It is desirable to use it as an organic solvent solution in the state where used it in the state of the gas, or it was made to dissolve in an organic solvent, and when using a HAROHO mate compound, it is desirable to use it as an organic solvent solution in the state where it was made to dissolve in a solid state or an organic solvent. When manufacturing aromatic polycarbonate of this invention by an interfacial-polymerization method, the method of manufacturing well-known aromatic polycarbonate can be used. For example, substantially with at least one sort of aromatic dihydroxy compounds, an alkali metal or an alkaline-earth-metal-salt machine, water, and water in 2 phase mixed solvent of an insoluble organic solvent It is the method of making halogenation carbonyl or/and a HAROHO mate compound acting under the existence of a compound expressed with a general formula (1-A), and manufacturing aromatic polycarbonate, and is the method of manufacturing under existence of a polycarbonate generation catalyst more preferably.

[0036] When facing manufacturing aromatic polycarbonate of this invention by an interfacial-polymerization method and using a halogenation carbonyl compound as a carbonate

precursor, for example, as for the amount used, it is desirable to use the quantity which becomes mol about 1.0 - about 1.3 times to the quantity of an aromatic dihydroxy compound. Using the halogenation carbonyl compound of a quantity extremely smaller than mol 1.0 times results in producing an unreacted aromatic dihydroxy compound, and it becomes the factor which generates aromatic polycarbonate which is not good as for a color tone. [moreover, use of too more 1.3 time halogenation / than mol / carbonyl compound] The oligomer which the end stopped by the HAROHO mate end group will be generated so much. As a result, since [of the HAROHO mate end group of the oligomer within the system of reaction, and OH group (or phenolate machine)] a HAROHO mate end group becomes superfluous, comparatively [the usual polymerization time] It is not desirable in order to make aromatic polycarbonate with small molecular weight by which the polymerization stop was carried out by the HAROHO mate end group formed.

[0037] If an organic solvent is insolubility substantially, and it is inertness and aromatic polycarbonate is dissolved to a reaction to water, it is arbitrarily usable. For example, dichloromethane, chloroform, 1, 2-dichloroethane, Chlorinated hydrocarbon like an aromatic series chlorination thing or those mixtures, such as aliphatic series chlorination things, such as 1, 2-dichloroethylene, trichloroethane, tetrachloroethane, and dichloropropane, or chlorobenzene, and dichlorobenzene, can be mentioned as a suitable organic solvent. Moreover, you may use the organic solvent which mixed aliphatic hydrocarbon, such as aromatic hydrocarbon, such as toluene, xylene, and ethylbenzene, hexane, heptane, and cyclohexane, etc. for those chlorinated hydrocarbon or those mixtures. Especially a desirable organic solvent is dichloromethane.

[0038] As for the amount of the organic solvent used, it is desirable to use it so that the concentration of aromatic polycarbonate in the organic solvent solution containing aromatic polycarbonate at the time of the end of a polymerization may usually become about 5 - about 35 weight % of abbreviation. When the concentration of aromatic polycarbonate is extremely low, a lot of organic solvents are needed and it is not desirable from a point of productivity. Moreover, since the viscosity of the organic solvent solution of aromatic polycarbonate becomes it very high that the concentration of aromatic polycarbonate is the concentration near saturated concentration, it is [problems, such as aggravation of decline in the reaction efficiency of interfacial polymerization and the handling nature of the organic solvent solution after a polymerization,] and is not desirable. It is desirable that the concentration of aromatic polycarbonate in the organic solvent solution of aromatic polycarbonate at the time of the end of a polymerization especially uses an organic solvent so that it may become about 10 - 20 weight % of abbreviation. Moreover, the amount of the organic solvent used is dependent also on the amount of the water used. As for the capacity factor of an aqueous phase pair organicity phase, it is [that what is necessary is just the quantity which needs a reaction

mixture to maintain a uniform emulsification state substantially] usually desirable to be referred to as about 0.4 to 1.5:1. When there are few organic solvents than the above-mentioned range, a hydrolysis of a carbonate precursor and a HAROHO mate machine increases. Moreover, since great churning power is needed, and bigger churning power is needed also when there are more organic solvents than the above-mentioned range in order to form a uniform emulsification state, it is not desirable from a point of productivity.

[0039] [the alkali metal or alkaline-earth-metal-salt machine (it is hereafter written as a base) used when manufacturing aromatic polycarbonate of this invention] Usually, it is the hydroxide of alkali metals, such as sodium hydroxide, potassium hydroxide, and a calcium hydroxide, or an alkaline earth metal, and sodium hydroxide and potassium hydroxide are desirable from a point with comparatively easy acquisition, and especially sodium hydroxide is desirable. It is desirable for a base to usually be used in the state of an aqueous solution, to dissolve an aromatic dihydroxy compound in this aqueous solution further, and to use it for a reaction. In this case, since it is generally easy to color the basic aqueous solution of an aromatic dihydroxy compound, reducing agents, such as sodium sulfite, SOJUMU sodium hydrosulfite, or SOJUMU borohydride, may be added as an antioxidant, and the basic aqueous solution of an aromatic dihydroxy compound may be prepared. [the suitable polycarbonate generation catalyst (called a polymerization catalyst and a polycondensation catalyst) used in an interfacial-polymerization method] The third class amine, quarternary ammonium salt, the third class phosphine, the fourth class phosphonium salt or a nitrogen-containing heterocyclic compound and its salt, imino ether and its salt, the compound that has an amide group, etc. are mentioned. Preferably, are trialkylamine which is the third class amine, and it does not have branching on the carbon atom which is in the 1st place and the 2nd place more preferably. an alkyl group -- C1 - C4 up to -- [it is trialkylamine and] For example, triethylamine, tree n propylamine, diethyl n propylamine, tree n butylamine, etc. are mentioned, and especially triethylamine is desirable at the ease of acquisition, and the point that the catalytic effect is excellent. About 0.0005 - about 0.7mol% of the amount of the polycarbonate generation catalyst used is desirable to the number of moles of an aromatic dihydroxy compound. The amount of catalysts too smaller than 0.0005mol % is not enough as the catalytic effect for making aromatic polycarbonate form, and since very long polymerization time is needed, it is not economical and desirable. Moreover, even if there are too [% / 1.5mol] many amounts of catalysts, since there is no effect in particular of speeding up a polymerization reaction and the polycarbonate generation catalyst for an excess becomes useless, it is not desirable. When the addition time of a polycarbonate generation catalyst manufactures aromatic polycarbonate of this invention, it can be added before a reaction or during a reaction.

[0040] As for reaction temperature, in an interfacial-polymerization method, it is desirable to

manufacture aromatic polycarbonate of this invention at the boiling point temperature of the organic solvent used for about 10 degrees C - a reaction. In reaction temperature extremely lower than 10 degrees C, a rate of reaction becomes slow and reaction efficiency worsens. It becomes moreover, less practical to need a cooling medium or a cooling device etc. When the organic solvent used is dichloromethane, in an atmospheric pressure, it can carry out at about 39 degrees C which is flowing-back temperature. In fact, it is started near a room temperature and a reaction usually goes up even near flowing-back temperature with heat of reaction. Although a reaction is usually performed with an atmospheric pressure, as long as it is a request, you may react under pressurization or a reduced pressure.

[0041] In addition, aromatic polycarbonate of this invention can be made into the branching-ized aromatic polycarbonate by adding a branching-ized agent by request. [the branching-ized agent which is suitable to aromatic polycarbonate of this invention] For example, three or more aromaticity hydroxy groups, a chloro compound, a carboxylic acid group, Can mention the compound which has a carboxylic acid chloride group and also an activity halogen atom, and as an example Phloroglucinol, 1, 1 and 4, 4-tetrakis (4'-hydroxyphenyl) cyclohexane, 1, 3, 5-tris (4'-hydroxyphenyl) benzene, 1 and 1, 2-tris (4'-hydroxyphenyl) propane, alpha, alpha, alpha', alpha'-tetrakis (4'-hydroxyphenyl)-1, 4-diethylbenzene, 1-hydroxy 2 and 4-bis[alpha-methyl alpha-(4'-hydroxyphenyl) ethyl] benzene, 2, 2, 5, and 5-tetrakis (4'-hydroxyphenyl) hexane, 1, 1, 2, 3-tetrakis (4'-hydroxyphenyl) propane, 2-(4'-hydroxyphenyl)-2-(2'', 4''-dihydroxy phenyl) propane, 4, the 6-dimethyls 2 and 4, 6-tris (4'-hydroxyphenyl)-2-heptene, 4, the 6-dimethyls 2 and 4, 6-tris (4'-hydroxyphenyl) heptane, 1, 4-bis(4'', 4''-dihydroxy triphenylmethyl) benzene, 3, 3, 5, 5'-tetra-hydroxy diphenyl ether, tris (4'-hydroxyphenyl) phosphine, Trimesic acid trichloride, cyanuric acid chloride, 3, 3-bis(4'-hydroxyphenyl)-2-oxo-2, 3-dihydroindol, 3, 3-bis(4'-hydroxy 3-methylphenyl)-2-oxo-2, and 3-dihydroindol etc. can be mentioned.

[0042] being able to change the amount used in accordance with the degree of branching of the aromatic polycarbonate made into the purpose, when using a branching-ized agent, but usually receiving an aromatic dihydroxy compound -- about 0.05-2.0 mol % -- using is desirable.

[0043] [furthermore, aromatic polycarbonate of this invention] it is what also includes aromatic polyester carbonate -- at least one sort of aromatic dihydroxy compounds -- [-- for example, Compound] expressed with a general formula (2), a carbonate precursor (for example, carbonyl chloride), divalent carboxylic acid or the derivative (for example, isophthalic acid given in U.S. Pat. No. 3169121 --) of this compound Aromatic polyester carbonate can be suitably manufactured using the compound expressed with general formulas (1-A), such as terephthalic acid, isophthalic acid dichloride, and terephthalic acid dichloride. under the present circumstances -- the amount of divalent carboxylic acid or the derivative used of this

compound receives an aromatic dihydroxy compound -- about 30-80 mol % -- using is desirable.

[0044] moreover, when manufacturing aromatic polycarbonate of this invention In a person skilled in the art, can also already use a well-known solution-polymerization method, and for example, in a pyridine solution It can manufacture by making the compound expressed with halogenation carbonyl or/and a HAROHO mate compound, and a general formula (1-A) act at about 0-50 degrees C as an aromatic dihydroxy compound and a carbonate precursor. A dialkyl carbonate compound, an alkyl aryl carbonate compound, or/and a diaryl carbonate compound are used. In manufacturing aromatic polycarbonate of this invention from the compound expressed with an aromatic dihydroxy compound and a general formula (1-A) A dialkyl carbonate compound, an alkyl aryl carbonate compound, or/and a diaryl carbonate compound, a mixture with the compound expressed with an aromatic dihydroxy compound and a general formula (1-A) -- about 60- [the temperature of about 300 degrees C] It can manufacture under ordinary pressure, pressurization, or a reduced pressure if needed by an ester interchange method already well-known in a person skilled in the art under existence (for example, a metal oxide, a hydroxide, carbonate, etc.) of an ester interchange catalyst.

[aromatic polycarbonate / with water washing] when it manufactures [aromatic polycarbonate of this invention] by the interfacial-polymerization method or a solution-polymerization method, after separating the organic solvent solution which usually contains this aromatic polycarbonate with a water layer After washing until an electrolyte is lost substantially, an organic solvent can be removed from this organic solvent solution by a well-known method, and aromatic polycarbonate of this invention can be obtained. Moreover, the aromatic polycarbonate manufactured by the ester interchange method can also process the aromatic polycarbonate fused under ester interchange conditions to direct pelletizing or moldings.

[0045] Aromatic polycarbonate of this invention can be processed into shaping processed goods like [it is meltable to a specific organic solvent (for example, halogenated hydrocarbon system solvents, such as dichloromethane), and / organic solvent / this] a film. Aromatic polycarbonate of this invention is thermoplasticity and shaping processing is easily carried out from melt by well-known molding methods, such as injection molding, extrusion molding, blowing-in shaping, and lamination.

[0046] Aromatic polycarbonate of this invention can be mixed with polyester, such as other aromatic polycarbonate or polyethylene terephthalate, and Pori (1, 4-butylene terephthalate). moreover, [aromatic polycarbonate of this invention] In order to give the character of the thermal stability at the time of processing, lightfastness, weatherability, fire retardancy-proof, a mold-release characteristic, and others to aromatic polycarbonate The extremely far-reaching additive by a well-known method after the time of manufacture of aromatic polycarbonate, or manufacture, a stabilizer, a flame retarder, a bulking agent, i.e., processing, and a

thermostabilizer, an antioxidant, a hydrolysis stabilizer, an impact-proof stabilizer, an ultraviolet ray absorbent, a release agent, an organic halogenated compound, alkali metal sulfonate, glass fiber, a glass bead, barium sulfate, and TiO₂ etc. -- you may add.

[0047]

[Example] Hereafter, although a work example explains this invention in more detail, this invention is not limited to the following work examples.

Work example 1 The agitator and flowing-back condenser tube of a three-step six-sheet vane are formed in the flask with a baffle of 10l. of manufacture of the aromatic polycarbonate which has the end group of the illustration number 7, and they are 912g (4.0mol) of bisphenol A to this flask, 32.4g (it is 3.4mol % to 0.136mol and bisphenol A) of 4-(1'-hydronalium perfluoro ethyloxy) benzoic acid, Dichloromethane 4l., and 4l. of deionized water were put in, and it was considered as suspension, and the nitrogen purge was performed in order to remove oxygen in a flask. Next, 2.2l. of aqueous solutions which dissolved SOJIMU sodium hydrosulfite 1.2g and 432g (10.8mol) of caustic alkali of sodium in the above-mentioned suspension were supplied, and bisphenol A was dissolved at 15 degrees C. Carbonyl chloride 495g (5.0mol) was supplied to this solution the velocity for 8.25g/. Reaction temperature rose to 39 degrees C, and flowing back of dichloromethane was checked. After supply of carbonyl chloride was completed, Triethylamine 0.64g was added, reaction liquid was agitated for 90 more minutes, and the polymerization reaction was performed. Then, reaction liquid was put gently, the organic layer was separated, and hydrochloric acid neutralized, and it washed by deionized water until the electrolyte was lost. Thus, Toluene 2l. and 5l. of water were added to the dichloromethane solution of the obtained aromatic polycarbonate, by heating to 98 degrees C, dichloromethane and toluene were distilled off and the fine particles of aromatic polycarbonate were obtained. The number average molecular weight of the obtained aromatic polycarbonate was 20900, and the weight average molecular weight was 51200. In addition, the glass transition point was 149 degrees C.

[0048] Work example 2 In the manufacture work example 1 of the aromatic polycarbonate which has the end group of the illustration number 8, Instead of using 4-(1'-hydronalium perfluoro ethyloxy) benzoic acid, aromatic polycarbonate was manufactured like the work example 1 except having used 46.0g (it being 3.4mol % to bisphenol A) of 4-(1'-hydronalium perfluoro butyloxy) benzoic acid. The number average molecular weight of the obtained aromatic polycarbonate was 21100, and the weight average molecular weight was 50900. In addition, the glass transition point was 147 degrees C.

[0049] Work example 3 In the manufacture work example 1 of the aromatic polycarbonate which has the end group of the illustration number 12, Instead of using 4-(1'-hydronalium perfluoro ethyloxy) benzoic acid Aromatic polycarbonate was manufactured like the work example 1 except having used 4-(1', 1'-dihydroperfluoro hexyloxy) phenol 53.3g (it being

3.4mol % to bisphenol A). The number average molecular weight of the obtained aromatic polycarbonate was 20800, and the weight average molecular weight was 50700. In addition, the glass transition point was 144 degrees C.

[0050] Work example 4 In the manufacture work example 1 of the aromatic polycarbonate which has the end group of the illustration number 14, Instead of using 4-(1'-hydronalium perfluoro ethyloxy) benzoic acid Aromatic polycarbonate was manufactured like the work example 1 except having used 4-(1, 1, 7'-trihydro perfluoro heptyloxy) phenol 57.7g (it being 3.4mol % to bisphenol A). The number average molecular weight of the obtained aromatic polycarbonate was 21100, and the weight average molecular weight was 51200. In addition, the glass transition point was 143 degrees C.

[0051] Work example 5 In the manufacture work example 1 of the aromatic polycarbonate which has the end group of the illustration number 23, Instead of using 4-(1'-hydronalium perfluoro ethyloxy) benzoic acid aromatic polycarbonate was manufactured like the work example 1 except having used 4-(one -- ' -- one -- ' -- two -- ' -- two -- ' -- three -- ' -- three -- ' -- four -- ' -- four -- ' -- five -- ' -- five -- ' -- deca -- hydronalium -- perfluoro -- decyloxy one) phenol 57.3g (it being 3.2mol % to bisphenol A). The number average molecular weight of the obtained aromatic polycarbonate was 22000, and the weight average molecular weight was 55000. In addition, the glass transition point was 141 degrees C.

[0052] Work example 6 In the manufacture work example 1 of the aromatic polycarbonate which has the end group of the illustration number 26, Instead of using 4-(1'-hydronalium perfluoro ethyloxy) benzoic acid Aromatic polycarbonate was manufactured like the work example 1 except having used 4-(1', 1'-dihydroperfluoro hexyloxy)-3-methyl phenol 55.2g (it being 3.4mol % to bisphenol A). The number average molecular weight of the obtained aromatic polycarbonate was 20600, and the weight average molecular weight was 50700. In addition, the glass transition point was 144 degrees C.

[0053] Work example 7 In the manufacture work example 1 of the aromatic polycarbonate which has the end group of the illustration number 30, Instead of using 4-(1'-hydronalium perfluoro ethyloxy) benzoic acid Aromatic polycarbonate was manufactured like the work example 1 except having used the 4-(1', 1'-dihydroperfluoro hexyloxy)-3-chlorophenol 58.1g (it being 3.4mol % to bisphenol A). The number average molecular weight of the obtained aromatic polycarbonate was 20500, and the weight average molecular weight was 50500. In addition, the glass transition point was 144 degrees C.

[0054] Work example 8 In the manufacture work example 1 of the aromatic polycarbonate which has the end group of the illustration number 38, Instead of using 4-(1'-hydronalium perfluoro ethyloxy) benzoic acid Aromatic polycarbonate was manufactured like the work example 1 except having used 4-(1', 1'-dihydroperfluoro butyloxy)-1-naphthol 46.5g (it being 3.4mol % to bisphenol A). The number average molecular weight of the obtained aromatic

polycarbonate was 20900, and the weight average molecular weight was 51200. In addition, the glass transition point was 146 degrees C.

[0055] Work example 9 In the manufacture work example 1 of the aromatic polycarbonate which has the end group of the illustration number 46, Instead of using 4-(1'-hydronalium perfluoro ethyloxy) benzoic acid Aromatic polycarbonate was manufactured like the work example 1 except having used 5-(1', 1'-dihydroperfluoro hexyloxy)-1-naphthol 60.1g (it being 3.4mol % to bisphenol A). The number average molecular weight of the obtained aromatic polycarbonate was 20700, and the weight average molecular weight was 50900. In addition, the glass transition point was 145 degrees C.

[0056] Work example 10 In the manufacture work example 1 of the aromatic polycarbonate which has the end group of the illustration number 52, Instead of using 4-(1'-hydronalium perfluoro ethyloxy) benzoic acid Aromatic polycarbonate was manufactured like the work example 1 except having used 6-(1', 1'-dihydroperfluoro pentyloxy)-2-naphthol 53.3g (it being 3.4mol % to bisphenol A). The number average molecular weight of the obtained aromatic polycarbonate was 20900, and the weight average molecular weight was 51200. In addition, the glass transition point was 144 degrees C.

[0057] Work example 11 In the manufacture work example 1 of the aromatic polycarbonate which has the end group of the illustration number 60, Instead of using 4-(1'-hydronalium perfluoro ethyloxy) benzoic acid, aromatic polycarbonate was manufactured like the work example 1 except having used 7-(1'-hydronalium perfluoro pentyloxy)-2-naphthol 55.8g (it being 3.4mol % to bisphenol A). The number average molecular weight of the obtained aromatic polycarbonate was 20400, and the weight average molecular weight was 50600. In addition, the glass transition point was 144 degrees C.

[0058] Work example 12 In the manufacture work example 1 of the aromatic polycarbonate which has the end group of the illustration number 70, Instead of using 4-(1'-hydronalium perfluoro ethyloxy) benzoic acid Aromatic polycarbonate was manufactured like the work example 1 except having used 4-[4'-(1'-hydronalium perfluoro ethyloxy) phenyl] phenol 38.9g (it being 3.4mol % to bisphenol A). The number average molecular weight of the obtained aromatic polycarbonate was 20600, and the weight average molecular weight was 51100. In addition, the glass transition point was 149 degrees C.

[0059] Work example 13 In the manufacture work example 1 of the aromatic polycarbonate which has the end group of the illustration number 72, Instead of using 4-(1'-hydronalium perfluoro ethyloxy) benzoic acid Aromatic polycarbonate was manufactured like the work example 1 except having used 4-[4'-(1', 1'-dihydroperfluoro butyloxy) phenyl] phenol 50.0g (it being 3.4mol % to bisphenol A). The number average molecular weight of the obtained aromatic polycarbonate was 20800, and the weight average molecular weight was 50700. In addition, the glass transition point was 147 degrees C.

[0060] It is p-tert-butylphenol 20.4g (as opposed to bisphenol A) instead of using 4-(1'-hydronalium perfluoro ethyloxy) benzoic acid in a work example 1 for comparative example 1 comparison. Aromatic polycarbonate was manufactured like the work example 1 except having used 3.4mol %. The number average molecular weight of the obtained aromatic polycarbonate was 21000, and the weight average molecular weight was 51200. In addition, the glass transition point was 148 degrees C.

[0061] It is 4-(n-hexyloxy) phenol 26.4g (as opposed to bisphenol A) instead of using 4-(1'-hydronalium perfluoro ethyloxy) benzoic acid in a work example 1 for comparative example 2 comparison. Aromatic polycarbonate was manufactured like the work example 1 except having used 3.4mol %. The number average molecular weight of the obtained aromatic polycarbonate was 20800, and the weight average molecular weight was 51100. In addition, the glass transition point was 138 degrees C.

[0062] In addition, the molecular weight of each aromatic polycarbonate manufactured by each work example and a comparative example is measured by GPC [gel permeation chromatography, Showa Denko [K.K.] K.K. make, and GPC system 11]. Moreover, the glass transition point (Tg, **) of each aromatic polycarbonate manufactured by each work example and each comparative example measured the heating rate on condition of for 16-degree-C/using DSC [Mac Science company make and DSC-3100]. Moreover, the hydrolysis stability test result of each aromatic polycarbonate manufactured by each work example and a comparative example was shown in the 1st table (Table 1). In addition, as a hydrolysis stability test, the weight average molecular weight (Mw) after the cast film (30 micrometers in thickness) of each aromatic polycarbonate is immersed into 80-degree C hot water for 120 hours was measured, and it asked for the percentage reduction (%) from the weight average molecular weight before an examination (before immersion) from the following formula. Excelling in hydrolysis stability is shown, so that a numerical value is small.

$$\text{Mw減少率 (\%)} = \frac{\text{試験前のMw} - \text{試験後のMw}}{\text{試験前のMw}} \times 100$$

[0063]

[Table 1]

第 1 表

	Mw減少率 (%)
実施例 1	0.5
実施例 2	0.4
実施例 3	0.3
実施例 4	0.5
実施例 5	0.3
実施例 6	0.4
実施例 7	0.6
実施例 8	0.5
実施例 9	0.2
実施例 10	0.6
実施例 11	0.3
実施例 12	0.4
実施例 13	0.3
比較例 1	4.7
比較例 2	4.5

The result shown in the 1st table shows that aromatic polycarbonate of this invention is excellent in hydrolysis stability compared with the aromatic polycarbonate in which end closure is carried out by p-tert-butylphenol or 4-(n-hexyloxy) phenol.

[0064]

[Effect of the Invention] It became possible to offer aromatic polycarbonate excellent in hydrolysis stability by this invention.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-220182

(43)公開日 平成 6年(1994) 8月 9日

(51)Int. CL⁸C 0 8 G 64/14
64/10

識別記号

N Q A
N Q A

庁内整理番号

9362-4 J
9362-4 J

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 14 頁)

(21)出願番号 特願平5-10518

(22)出願日 平成 5年(1993) 1月26日

(71)出願人 000003126

三井東圧化学株式会社
東京都千代田区豊が関三丁目 2番 5号

(72)発明者 中塚 正勝

神奈川県横浜市長区笠間町1190番地 三井
東圧化学株式会社内

(72)発明者 戸谷 由之

神奈川県横浜市長区笠間町1190番地 三井
東圧化学株式会社内

(72)発明者 平尾 元一

神奈川県横浜市長区笠間町1190番地 三井
東圧化学株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 芳香族ポリカーボネート

(57)【要約】

【構成】 末端基の少なくとも1つが、一般式(1)で表される基を有する芳香族ポリカーボネート。
-A-O-R₂ (1)〔式中、R₁ は- (CHR₁) R₂ 基を表し、R₁ は水素原子またはフッ素原子を、R₂ はフッ素原子を含んでいてもよいアルキル基を表し、R₁ が水素原子の場合は、R₂ は少なくとも1つのフッ素原子を有するアルキル基を表し、Aはフェニレン基、ナフチレン基またはビフェニレン基を表す〕

【効果】 加水分解安定性に優れた芳香族ポリカーボネートを提供する。

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 末端基の少なくとも1つが、一般式

(1) で表される基を有する芳香族ポリカーボネート。

-A-OR₁

(1)

(式中、Aはフェニレン基、ナフチレン基またはビフェニレン基を表し、R₁は-(CHR₁)_p R₂基を表す(R₁は水素原子またはフッ素原子、R₂はフッ素素*-(CHR₁)_p [C_q (R₃ R₄)_r] (C_q F_{1-q}) R₅(式中、R₁、R₃、R₄、R₅は各々水素原子またはフッ素原子を表し、pおよびqは1~16の整数を表す)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は芳香族ポリカーボネートに関する。さらに詳しくは、末端基として特定構造の基を有する芳香族ポリカーボネートに関する。

【0002】

【従来の技術】従来より、芳香族ポリカーボネートは、透明性、耐熱性、機械的強度、寸法安定性等に優れたエンジニアリングプラスチックとして知られており、自動車、電気製品等の部品として幅広く用いられている。通常、芳香族ポリカーボネートを製造する際には、製造される芳香族ポリカーボネートの分子量を調節する目的で、末端封止剤(分子重量調節剤、重合停止剤、連鎖停止剤、末端停止剤などと呼ばれる)を添加し重合がなされている(例えば、米国特許第3028365号)。その中でも、末端封止剤として、フェノールまたはp-tert-ブチルフェノールなどのフェノール類が最も一般的に広く使用されている。

【0003】さらには、種々の構造を有する化合物が末端封止剤として有用であることが報告されている。例えば、アルカノールアミン類(米国特許第3085992号)、イミド類(米国特許第3399172号)、アニリン、メチルアニリン(米国特許第3275601号)、アンモニウム化合物類、1級または2級のアミン類(米国特許第4111910号)を、末端封止剤として使用することが提案されている。しかし、一方では、少量のモノエタノールアミンまたはモルホリンのようなアミン類は、高分子量のポリカーボネートを低分子量のポリカーボネートに分解する作用を有することが報告さ

- (CHR₁)_p [C_q (R₃ R₄)_r] (C_q F_{1-q}) R₅(式中、R₁、R₃、R₄、R₅は各々水素原子またはフッ素原子を表し、pおよびqは1~16の整数を表す)特に好ましくは、R₂は、pおよびqが1~12の整数である上記の式で表される基である。【0006】本発明に係る一般式(1)において、R₁の具体例としては、例えば、1-ヒドロパーフルオロエチル基、1-ヒドロパーフルオロプロピル基、1-ヒドロパーフルオロブチル基、1-ヒドロパーフルオロペンチル基、1-ヒドロパーフルオロヘキシル基、1-ヒドロ*子を含んでもよいアルキル基を表し、R₁が水素原子の時は、R₂は少なくとも1ヶのフッ素原子を有するアルキル基を表す)】【請求項2】 一般式(1)において、R₁が下記の式で表される基である請求項1記載の芳香族ポリカーボネート。

※れている(米国特許第3223678号)。このように、ポリカーボネートの末端封止剤に関しては、種々報告されているものの、どのような種類の化合物あるいは化合物群が、末端封止剤として有効に機能するかは、いまだもって充分には解明されていない。さらには、特定構造の化合物が末端封止剤として有用であっても、そのような化合物を末端基として有するポリカーボネートがどのような物性または機能を有するかは、まったく予測できず、この分野の化学を一層深く解明するためには、実験的な方法論による更なるアプローチが必要とされている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、加水分解安定性に優れた芳香族ポリカーボネートを提供することである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、芳香族ポリカーボネートに関し鋭意検討した結果、本発明に到達した。すなわち、本発明は、末端基の少なくとも1つが、一般式(1)で表される基を有する芳香族ポリカーボネートである。

-A-OR₁

(1)

(式中、Aはフェニレン基、ナフチレン基またはビフェニレン基を表し、R₂は-(CHR₁)_p R₂基を表す(R₁は水素原子またはフッ素原子、R₂はフッ素素原子を含んでもよいアルキル基を表し、R₁が水素原子の時は、R₂は少なくとも1ヶのフッ素原子を有するアルキル基を表す)】本発明に係る一般式(1)で表される化合物において、R₂は、-(CHR₁)_p R₂基(R₁、R₂は前記と同じ意味を表す)であり、より好ましくは、R₂は下記式で表される基である。

★ロパーフルオロヘプシル基、1-ヒドロパーフルオロオクタシル基、1-ヒドロパーフルオロノニル基、1-ヒドロパーフルオロデシル基、1-ヒドロパーフルオロドデシル基、1-ヒドロパーフルオロテトラデシル基、1-ヒドロパーフルオロペンタデシル基、1-ヒドロパーフルオロヘキサデシル基、1-1-ジヒドロパーフルオロエチル基、1-1-ジヒドロパーフルオロプロピル基、1-1-ジヒドロパーフルオロブチル基、1-1-ジヒドロパーフルオロペンチル基、1-1-ジヒドロパーフル

3

ルオロヘキシル基、1、1-ジヒドロパーフルオロヘ
 チル基、1、1-ジヒドロパーフルオロオクチル基、
 1、1-ジヒドロパーフルオロノニル基、1、1-ジ
 ヒドロパーフルオロデシル基、1、1-ジヒドロパー
 フルオウンデシル基、1、1-ジヒドロパーフルオロド
 シル基、1、1-ジヒドロパーフルオトリデシル基、
 1、1-ジヒドロパーフルオテトラデシル基、1、1-
 ジヒドロパーフルオペンタデシル基、1、1-ジヒ
 ドロパーフルオヘキサデシル基

【0007】1, 1, 2-トリヒドロパーフルオロエチル基、1, 1, 3-トリヒドロパーフルオロプロピル基、1, 1, 4-トリヒドロパーフルオロブチル基、1, 1, 5-トリヒドロパーフルオロペンチル基、1, 1, 6-トリヒドロパーフルオロヘキシル基、1, 1, 7-トリヒドロパーフルオロヘプシル基、1, 1, 8-トリヒドロパーフルオロオクチル基、1, 1, 9-トリヒドロパーフルオロノニル基、1, 1, 11-トリヒドロパーフルオロウンデシル基、1, 1, 2, 2-テトラヒドロパーフルオロプロピル基、1, 1, 2, 2-テトラヒドロパーフルオロブチル基、1, 1, 2, 2-テトラヒドロパーフルオロペンチル基、1, 1, 2, 2-テトラヒドロパーフルオロヘキシル基、1, 1, 2, 2-テトラヒドロパーフルオロヘプシル基、1, 1, 2, 2-テトラヒドロパーフルオロオクチル基、1, 1, 2, 2-テトラヒドロパーフルオロノニル基、1, 1, 2, 2-テトラヒドロパーフルオロウンデシル基、1, 1, 2, 2-テトラヒドロパーフルオロデシル基、1, 1, 2, 2-テトラヒドロパーフルオロテラデシル基、1, 1, 2, 2-テトラヒドロパーフルオロペンタデシル基、1, 1, 2, 2-テトラヒドロパーフルオロヘキサデシル基、1, 1, 2, 2, 3-ペンタヒドロパーフルオロプロピル基、1, 1, 2, 2, 4-ペンタヒドロパーフルオロブチル基、1, 1, 2, 2, 5-ペンタヒドロパーフルオロペンチル基、1, 1, 2, 2, 7-ペンタヒドロパーフルオロヘプシル基、1, 1, 2, 2, 8-ペンタヒドロパーフルオロオクチル基、1, 1, 2, 2, 10-ペンタヒドロパーフルオロウンデシル基、1, 1, 2, 2, 12-ペンタヒドロパーフルオロデシル基、1, 1, 2, 2, 14-ペンタヒドロパーフルオロテラデシル基。

【0008】1, 1, 2, 2, 3, 3-ヘキサヒドロパーフルオロブチル基, 1, 1, 2, 2, 3, 3-ヘキサヒドロパーフルオロペンチル基, 1, 1, 2, 2, 3, 3-ヘキサヒドロパーフルオロヘキシル基, 1, 1, 2, 2, 3, 3-ヘキサヒドロパーフルオロヘプシル基, 1, 1, 2, 2, 3, 3-ヘキサヒドロパーフルオロオクチル基, 1, 1, 2, 2, 3, 3-ヘキサヒドロパーフルオロノニル基, 1, 1, 2, 2, 3, 3-ヘキサヒドロパーフルオロデシル基, 1, 1, 2, 2, 3, 3-

4

[illegible]

【0009】1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 4, 5-ノナヒドロパーフルオロベンチル基, 1, 1, 2, 2, 3, 3, 3, 4, 4, 6-ノナヒドロパーフルオロヘキシル基, 1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 8-ノナヒドロパーフルオロオクチル基, 1, 1, 2, 2, 3, 3, 3, 4, 4, 10-ノナヒドロパーフルオロデシル基, 1, 1, 2, 2, 3, 3, 3, 4, 4, 14-ノナヒドロパーフルオロテトラデシル基, 1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-デカヒドロパーフルオロヘキシル基, 1, 1, 2, 2, 3, 3, 3, 4, 4, 5, 5-デカヒドロパーフルオロオクチル基, 1, 1, 2, 2, 3, 3, 3, 4, 4, 5, 5-デカヒドロパーフルオロデシル基, 1, 1, 2, 2, 3, 3, 3, 4, 4, 5, 5-デカヒドロパーフルオロテトラデシル基, 6-パーフルオロメチルヘキシル基, 6-パーフルオロエチルヘキシル基, 6-パーフルオロプロピルヘキシル基, 6-パーフルオロブチルヘキシル基, 7-パーフルオロメチルノナシル基, 8-パーフルオロメチルオクチル基, 8-パーフルオロブチルオクチル基, 9-パーフルオロプロピルウンデシル基, 10-パーフルオロペンチルデシル基, 11-パーフルオロオクチルウンデシル基, 12-パーフルオロブチルデシル基とすることができる。

【0010】また、本発明に係る一般式(1)において、Aはフェニレン基、ナフチレン基またはビフェニレン基を表し、これらの基は、炭素数1~8のアルキル基、炭素数1~8のアルコキシ基、ハロゲン原子(例え

ば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子)で置換または多置換されていてもよく、具体例としては、1, 2-フェニレン基、1, 3-フェニレン基、1, 4-フェニレン基、1, 2-ナフチレン基、1, 3-ナフチレン基、1, 4-ナフチレン基、1, 5-ナフチレン基、1, 6-ナフチレン基、1, 8-ナフチレン基、2, 3-ナフチレン基、2, 6-ナフチレン基、2, 7-ナフチレン基、2, 2', 3'-ビフェニレン基、2, 4', 4'-ビフェニレン基、3, 3'-ビフェニレン基、3, 4'-ビフェニレン基、4, 4'-ビフェニレン基またはこれらの炭素数1~8のアルキル置換、炭素数1~8のアルコキシ置換、ハロゲン置換誘導体を挙げることができ、より好ましくは、1, 4-フェニレン基、1, 4-ナフチレン基、1, 5-ナフチレン基、2, 6-ナフチレン基、2, 7-ナフチレン基、4, 4'-ビフェニレン基またはこれらの炭素数1~4のアルキル置換、炭素数1~4のアルコキシ置換、ハロゲン置換誘導体である。

【0011】本発明の末端基の少なくとも1つが、一般式(1)で表される基を有する芳香族ポリカーボネートを製造する際に使用する好適な末端封止剤としては、一般式(1-A)で表される化合物を挙げることができる。



(式中、R₁およびAは前記に同じであり、Yは-OH基、-OM基、-OC(=O)Z基、-COOH基、-COOM基または-COZ基を、Mは金属イオン、Zはハロゲン原子を表す)本発明に係る一般式(1-A)で表される化合物において、Yは、-OH基、-OM基、-OC(=O)Z基、-COOH基、-COOM基または-COZ基を、Mは金属イオンを表し、Zはハロゲン原子を表し、Mとしては、好ましくは、1価または2価のアルカリ金属イオンまたはアルカリ土類金属イオンであり、リチウム、ナトリウム、カリウム、カルシウムイオン等を具体例として挙げることができ、Aとしては、好ましくは、フッ素原子、塩素原子、臭素原子を挙げることができ、より好ましくは、塩素原子である。

【0012】本発明に係る一般式(1-A)で表される化合物は、公知の方法により製造することができる。例えば、一般式(1-A)において、Yが-OH基または-CO(=O)H基で表される化合物は、例えば、米国特許第4886619号に記載の方法により製造することができる。一般式(1-A)において、Yが-CO(=O)Z基で表される化合物で、例えば、Zが塩素原子である化合物は、Yが-OH基である化合物に、例えば、ホスゲンを用いて製造することができる。一般式(1-A)において、Yが-CO(=O)Z基で表される化合物において、例えば、Zが塩素原子である化合物は、Yが-CO(=O)H基である化合物に、例えば、塩化チオニルまたはオキシザリクロライドを用いて製造することができる。一般式(1-A)において、Yが-OM基で表される化合物

は、Yが-OH基である化合物に、例えば、水溶液中で水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム等のアルカリ金属塩基またはアルカリ土類塩基を用いて製造することができる。一般式(1-A)において、Yが-CO(=O)M基で表される化合物は、Yが-CO(=O)H基である化合物に、例えば、水溶液中で水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム等のアルカリ金属塩基またはアルカリ土類塩基を用いて製造することができる。

【0013】本発明の末端基の少なくとも1つが、一般式(1)で表される基を有する芳香族ポリカーボネートにおいて、一般式(1)で表される基としては、代表的には以下に示す基を挙げることができるが、勿論本発明はこれらに限定されるものではない。

例示番号

例示基

1. 2-(1'-ヒドロパーフルオロブチルオキシ)フェニル基
2. 2-(1', 1'-ジヒドロパーフルオロヘキシルオキシ)フェニル基
3. 2-(1', 1'-ジヒドロパーフルオロデシルオキシ)フェニル基
4. 3-(1', 1'-ジヒドロパーフルオロニルオキシ)フェニル基
5. 3-(1', 1'-ジヒドロパーフルオロテトラデシルオキシ)フェニル基
6. 3-(1', 1', 2', 2'-テトラヒドロパーフルオロベンチルオキシ)フェニル基
7. 4-(1'-ヒドロパーフルオロエチルオキシ)フェニル基
8. 4-(1'-ヒドロパーフルオロブチルオキシ)フェニル基
9. 4-(1'-ヒドロパーフルオロオクチルオキシ)フェニル基
10. 4-(1', 1'-ジヒドロパーフルオロエチルオキシ)フェニル基
- 【0014】1. 4-(1', 1'-ジヒドロパーフルオロブチルオキシ)フェニル基
12. 4-(1', 1'-ジヒドロパーフルオロヘキシルオキシ)フェニル基
13. 4-(1', 1'-ジヒドロパーフルオロオクチルオキシ)フェニル基
14. 4-(1', 1', 7'-トリヒドロパーフルオロヘキシルオキシ)フェニル基
15. 4-(1', 1', 11'-トリヒドロパーフルオロデシルオキシ)フェニル基
16. 4-(1', 1', 2', 2'-テトラヒドロパーフルオロブチルオキシ)フェニル基
17. 4-(1', 1', 2', 2'-テトラヒドロパーフルオロベンチルオキシ)フェニル基
18. 4-(1', 1', 2', 2'-テトラヒドロパーフルオロベンチルオキシ)フェニル基

7

一フルオロヘキシルオキシ)フェニル基
 19. 4-(1', 1', 2', 2'-テトラヒドロバ
 一フルオロデシルオキシ)フェニル基
 20. 4-(1', 1', 2', 2', 8'-ペンタヒ
 ドロバールフルオロオキシ)フェニル基
 21. 4-(1', 1', 2', 2', 3', 3'-ヘ
 キサヒドロバールフルオロオキシ)フェニル基
 22. 4-(1', 1', 2', 2', 3', 3',
 4', 4'-オクタヒドロバールフルオロオキシ)
 シ)フェニル基
 23. 4-(1', 1', 2', 2', 3', 3',
 4', 4', 5', 5'-デカヒドロバールフルオロデシ
 ルオキシ)フェニル基
 24. 4-(7-バールフルオロエチルヘプシルオキシ)
 フェニル基
 25. 4-(11-バールフルオロオクチルウンデシルオ
 キシ)フェニル基
 【0015】26. 4-(1', 1'-ジヒドロバール
 フルオロヘキシルオキシ)-3-メチルフェニル基
 27. 4-(1', 1'-ジヒドロバールフルオロブチル
 オキシ)-3-メトキシフェニル基
 28. 4-(1', 1'-ジヒドロバールフルオロヘキシ
 ルオキシ)-2-フルオロフェニル基
 29. 4-(1', 1'-ジヒドロバールフルオロプロピ
 ルオキシ)-2-クロロフェニル基
 30. 4-(1', 1'-ジヒドロバールフルオロヘキシ
 ルオキシ)-3-クロロフェニル基
 31. 1-(1', 1'-ジヒドロバールフルオロエチル
 オキシ)-2-ナフチル基
 32. 2-(1', 1', 2', 2', 4'-ペンタヒ
 ドロバールフルオロブチルオキシ)-1-ナフチル基
 33. 3-(1', 1'-ジヒドロバールフルオロブチル
 オキシ)-1-ナフチル基
 34. 3-(1', 1'-ジヒドロバールフルオロプロピ
 ルオキシ)-2-ナフチル基
 35. 3-(1', 1', 2', 2'-テトラヒドロバ
 ールフルオロヘキシルオキシ)-2-ナフチル基
 36. 3-(1', 1', 2', 2', 3', 3',
 7'-ヘプタヒドロバールフルオロヘプシルオキシ)-2
 -ナフチル基
 37. 4-(1'-ヒドロバールフルオロブチルオキシ)
 -1-ナフチル基
 38. 4-(1', 1'-ジヒドロバールフルオロブチル
 オキシ)-1-ナフチル基
 39. 4-(1', 1'-ジヒドロバールフルオロヘキシ
 ルオキシ)-1-ナフチル基
 40. 4-(1', 1'-ジヒドロバールフルオロオクチ
 ルオキシ)-2-クロロ-1-ナフチル基
 【0016】41. 4-(6'-バールフルオロメチルヘ
 キシルオキシ)-1-ナフチル基

8

42. 4-(1', 1', 8'-トリヒドロバールフルオ
 ロオクチルオキシ)-1-ナフチル基
 43. 5-(1'-ヒドロバールフルオロエチルオキシ)
 -1-ナフチル基
 44. 5-(1'-ヒドロバールフルオロブチルオキシ)
 -1-ナフチル基
 45. 5-(1', 1'-ジヒドロバールフルオロブチル
 オキシ)-1-ナフチル基
 46. 5-(1', 1'-ジヒドロバールフルオロヘキシ
 ルオキシ)-1-ナフチル基
 47. 5-(1', 1'-ジヒドロバールフルオロオクチ
 ルオキシ)-1-ナフチル基
 48. 5-(1', 1', 7'-トリヒドロバールフルオ
 ロヘプシルオキシ)-1-ナフチル基
 49. 6-(1'-ヒドロバールフルオロエチルオキシ)
 -1-ナフチル基
 50. 6-(1'-ヒドロバールフルオロブチルオキシ)
 2-ナフチル基
 51. 6-(1'-ヒドロバールフルオロヘキシルオキシ)
 -2-ナフチル基
 52. 6-(1', 1'-ジヒドロバールフルオロペンチ
 ルオキシ)-2-ナフチル基
 53. 6-(1', 1'-ジヒドロバールフルオロヘキシ
 ルオキシ)-2-ナフチル基
 54. 6-(1', 1'-ジヒドロバールフルオロオクチ
 ルオキシ)-1-エチル-2-ナフチル基
 55. 6-(1', 1', 7'-トリヒドロバールフルオ
 ロヘプシルオキシ)-2-ナフチル基
 【0017】56. 6-(1', 1', 2', 2'-テ
 トラヒドロバールフルオロヘプシルオキシ)-2-ナフチ
 ル基
 57. 6-(1', 1', 2', 2', 3', 3'-ヘ
 キサヒドロバールフルオロヘキシルオキシ)-2-ナフチ
 ル基
 58. 6-(1', 1', 2', 2', 3', 3',
 4', 4'-オクタヒドロバールフルオロヘキシルオキシ)
 -2-ナフチル基
 59. 7-(1'-ヒドロバールフルオロプロピルオキシ)
 -2-ナフチル基
 60. 7-(1'-ヒドロバールフルオロペンチルオキシ)
 -2-ナフチル基
 61. 7-(1', 1'-ジヒドロバールフルオロブチル
 オキシ)-2-ナフチル基
 62. 7-(1', 1'-ジヒドロバールフルオロオクチ
 ルオキシ)-2-ナフチル基
 63. 7-(1', 1', 2', 2', 3', 3',
 4', 4'-オクタヒドロバールフルオロペンチルオキシ)
 -2-ナフチル基
 64. 8-(1', 1'-ジヒドロバールフルオロブチル
 オキシ)-1-ナフチル基

65. 2-[2'- (1', 1'-ジヒドロバールフルオロヘキシル)オキシフェニル]ピフェニル

66. 2-[4'- (1', 1'-ジヒドロバールフルオロオクチル)オキシフェニル]フェニル基

67. 3-[3'- (1', 1'-ジヒドロバールフルオロブチル)オキシ]フェニル]フェニル基

68. 4-[3'- (6'-バールフルオロブチルヘキシル)オキシ]フェニル]フェニル基

69. 3-[4'- (1'-ヒドロバールフルオロエチル)オキシ]フェニル]フェニル基

70. 4-[4'- (1'-ヒドロバールフルオロエチル)オキシ]フェニル]フェニル基

71. 4-[4'- (1'-ヒドロバールフルオロブチル)オキシ]フェニル]フェニル基

72. 4-[4'- (1', 1'-ジヒドロバールフルオロオクチル)オキシ]フェニル]フェニル基

73. 4-[4'- (1', 1'-ジヒドロバールフルオロオクチル)オキシ]フェニル]フェニル基

74. 4-[4'- (1', 1', 11'-トリヒドロバールフルオロウンデシル)オキシ]フェニル]フェニル基

75. 4-[4'- (1', 1', 2', 2'-テトラヒドロバールフルオロヘプタール)オキシ]フェニル]フェニル基

76. 4-[4'- (1', 1'-ジヒドロバールフルオロオクチル)オキシ]フェニル]-3-クロロフェニル基

77. 4-[4'- (1'-ヒドロバールフルオロブチル)オキシ]フェニル]-3-メチルフェニル基

【0018】本発明の芳香族ポリカーボネートは、少なくとも1種の芳香族ジヒドロキシ化合物、カーボネート前駆体および少なくとも1種の一般式(1-A)で表される化合物から製造することができ、その製造方法としては、当業者においては公知の界面重合法、溶液重合法またはエステル交換法を利用することができ、特に、界面重合法は好ましい製造方法である。本発明の新規な末端基を有する芳香族ポリカーボネートを製造する際に、一般式(1-A)で表される化合物は末端封止剤として作用し、本発明の芳香族ポリカーボネートの製造工程において芳香族ポリカーボネートの分子量を制御又は調整するに役立つ。これらの末端封止剤と芳香族ジヒドロキシ化合物とは、カーボネート前駆体の作用により、カーボネート結合またはエステル結合を形成し、本発明の一般式(1)で表される末端基を有する芳香族ポリカーボネートを生成する。なお、カーボネート結合は、一般式(1-A)で表される化合物において、Yが、-OH基、-OM基または-CO-CO基である化合物を使用することにより形成され、一方、エステル結合は、Yが、-COOH基、-COOM基または-COZ基である化合物を使用することにより形成される。

【0019】本発明の芳香族ポリカーボネートの重量平均分子量は、製造の際に使用する一般式(1-A)で表

される化合物の使用量により、任意の重量平均分子量をとることができるが、成形加工性、衝撃抵抗などの諸物性を考慮し、約150000〜約1500000の重量平均分子量であることが好ましく、より好ましくは約20000〜約100000の重量平均分子量である。重量平均分子量は、一般に、芳香族ポリカーボネート生成時に使用される一般式(1-A)で表される化合物の量に依存する。換して、一般式(1-A)で表される化合物の使用量が多くなれば芳香族ポリカーボネートの重量平均分子量は小さくなり、逆に、一般式(1-A)で表される化合物の使用量が少くなれば芳香族ポリカーボネートの重量平均分子量は大きくなる。一般に、一般式(1-A)で表される化合物の使用量は、使用する芳香族ジヒドロキシ化合物の量に対して、約1.2〜約10.0モル%であるのが好ましく、さらには、約1.5〜約7.0モル%がより好ましい。

【0020】一般式(1-A)で表される末端封止剤は、一般に、芳香族ジヒドロキシ化合物とカーボネート前駆体との反応において、最初に、すなわちカーボネート前駆体の添加に先立って、芳香族ジヒドロキシ化合物と共に存在させてもよく、またはカーボネート前駆体の添加に伴い、逐次連続的に供給することでもできる。本発明のポリカーボネートの製造に際して、一般式(1-A)で表される化合物は、一種あるいは複数使用することができる。一種だけを使用した場合には、芳香族ポリカーボネートの末端基は、全部同じ構造を有する基になる。また、複数併用した場合には、使用した一般式(1-A)で表される化合物の数、量およびタイプにより種々の末端基が混合した形になる。更に、一般式(1-A)で表される化合物は、本発明の所望の効果を損わない範囲で他の公知の末端封止剤と組み合わせて使用することも可能である。本発明の芳香族ポリカーボネートを製造する際に、一般式(1-A)で表される化合物と、他の公知の末端封止剤を併用する場合、全末端封止剤中、一般式(1-A)で表される化合物の割合は、30モル%以上であることが好ましく、50モル%以上であることがより好ましく、60モル%以上であることが特に好ましい。

【0021】一般式(1-A)で表される化合物以外の末端封止剤としては、例えば、1価のヒドロキシ芳香族化合物、1価のヒドロキシ芳香族化合物のクロロホモマー化合物、1価のカルボン酸基を有する化合物および1価のカルボン酸のクロライド化合物等である。1価のヒドロキシ芳香族化合物としては、例えば、フェノール、p-クロロフェノール、o-エチルフェノール、p-エチルフェノール、p-イソプロピルフェノール、p-tert-ブチルフェノール、p-クロロフェノール、p-シクロヘキシルフェノール、p-オクチルフェノール、p-ノニルフェノール、2,4-キシルフェノール、p-メトキシフェノール、p-ヘキシルオキシフェノール、p-デ

11

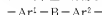
シルオキシフェノール、o-クロロフェノール、m-クロロフェノール、p-クロロフェノール、p-ブロモフェノール、ペンタブロモフェノール、ペンタクロロフェノール、p-フェニルフェノール、p-イソプロペニルフェノール、2, 4-ジ(1-メチル-1-フェニルエチル)フェノール、β-ナフトール、α-ナフトール、p-(2', 4', 4'-トリメチルカプロン)フェノール、2-(4'-メトキシフェニル)-2-(4'-ヒドロキシフェニル)プロパン等のフェノール類である。

【0022】1個のヒドロキシ芳香族化合物のクロロホーメート化合物としては、上述の1個のヒドロキシ芳香族化合物のクロロホーメート誘導体等である。また、1個のカルボン酸基を有する化合物としては、例えば、酢酸、プロピオン酸、酪酸、古草酸、カプロン酸、ヘプタン酸、カプリル酸、2, 2-ジメチルプロピオン酸、3-メチル酪酸、3, 3-ジメチル酪酸、4-メチル古草酸、3, 3-ジメチル古草酸、4-メチルカプロン酸、2, 4-ジメチル古草酸、3, 5-ジメチルカプロン酸、フェノキシ酢酸等の脂肪酸類、安息香酸、p-メチル安息香酸、p-tert-ブチル安息香酸、p-プロピルオキシ安息香酸、p-ブトキシ安息香酸、p-ヘキシルオキシ安息香酸、p-オクチルオキシ安息香酸、p-フェニル安息香酸、p-ベンジル安息香酸、p-クロロ安息香酸等の安息香酸類である。1個のカルボン酸のクロライド化合物としては、上記の1個のカルボン酸基を有する化合物のクロライド誘導体等である。尚、上述の1個のヒドロキシ芳香族化合物または1個のカルボン酸基を有する化合物のアルカリ金属(例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム)塩、アルカリ土類金属(例えば、カルシウム)塩も末端封止剤として使用できる。

【0023】本発明の芳香族ポリカーボネート化合物を製造する際に使用する芳香族ジヒドロキシ化合物としては、一般式(2)で表される化合物を挙げることができる。



(式中、Rは芳香族炭化水素基、またはアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基、ハロゲン原子、ニトロ基あるいはアルコキシ基等の置換基を有する置換芳香族炭化水素基であり、上記一般式(2)において、基Rは好ましくは、一般式(3)



(式中、 Ar^1 と Ar^2 は各々単環の二価芳香族基であり、Bは Ar^1 と Ar^2 を結び付ける基である)で表される基である。上記一般式(3)において、 Ar^1 および Ar^2 は、各々単環の二価芳香族基であり、好ましくは、フェニレン基もしくは置換基を有する置換フェニレン基であり、置換基としては、例えば、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基等の炭化水素基や、ハロゲン、ニトロ基、アルコキシ基等が挙げられる。

12

【0024】 Ar^1 と Ar^2 の両方がp-フェニレン基、m-フェニレン基またはo-フェニレン基、あるいは一方がp-フェニレン基であり、一方がm-フェニレン基またはo-フェニレン基であるのが好ましく、特に Ar^1 と Ar^2 の両方がp-フェニレン基であるのが好ましい。Bは、 Ar^1 と Ar^2 を結び付ける基であり、単結合もしくは2価の炭化水素基、更には-O-、-S-、-SO-、-SO₂-、-C(=O)-等の炭素と水素以外の原子を含む基であっても良い。2価の炭化水素基とは、飽和の炭化水素基、例えば、メチレン、エチレン、2, 2-プロピリデン、シクロヘキシリデン等のアルキリデン基があげられるが、アリール基等で置換された基も包含され、また、芳香族基やその他の不飽和の炭化水素基を含有する炭化水素基であってもよい。

【0025】芳香族ジヒドロキシ化合物の具体例としては、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(2-メチル-4-ヒドロキシ)メタン、ビス(3-メチル-4-ヒドロキシ)メタン、1, 1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)エタン、1, 2-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)エタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)フェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ジフェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-ナフチルメタン、1, 1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン、2, 2-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)プロパン["ビスフェノールA"]、1, 1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)-3-メチルプロパン、1, 3-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)-1, 1-ジメチルプロパン、2-(4'-ヒドロキシフェニル)-2-(3'-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)ブタン、1, 1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)-3-メチルブタン、2, 2-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)ペンタン、2, 2-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)-4-メチルペンタン、2, 2-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)ヘキサン、4, 4-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)ヘプタン、2, 2-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)オクタン、2, 2-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)ノナン、ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)メタン、2, 2-ビス(3'-メチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロパン、

【0026】2, 2-ビス(3'-エチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3'-n-プロピル-4'-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3'-イソプロピル-4'-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3'-sec-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3'-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3'-シクロヘキシル-4'-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3'-

10

20

30

50

1.3

アリル-4'-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3'-メトキシ-4'-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3', 5'-ジメチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(2', 3', 5', 6'-テトラメチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3'-クロロ-4'-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3', 5'-ジブromo-4'-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(2', 6'-ジブromo-3', 5'-ジメチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロパン、ビス(4'-ヒドロキシフェニル)シアノメタン、1-シアノ-3, 3-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)ブタン、2, 2-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン等のビス(ヒドロキシアリール)アルカン類、

【0027】1, 1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)シクロペンタン、1, 1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1, 1-ビス(3'-メチル-4'-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1, 1-ビス(3', 5'-ジメチル-4'-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1, 1-ビス(3', 5'-ジクロロ-4'-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1, 1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)-4-メチルシクロヘキサン、1, 1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)シクロヘプタン、1, 1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)シクロオクタン、1, 1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)シクロノナン、1, 1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)シクロデカン、2, 2-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)ノルボルナン、8, 8-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)トリシクロ[5, 2, 1, 0^{2,6}]デカン、2, 2-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)アダマンタン等のビス(ヒドロキシアリール)シクロアルカン類、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、エチレンブチルコールビス(4'-ヒドロキシフェニル)エーテル等のビス(ヒドロキシアリール)エーテル類、

【0028】4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド、3, 3'-ジシクロヘキシル-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド、3, 3'-ジフェニル-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド、3, 3', 5, 5'-テトラメチル-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド等のビス(ヒドロキシアリール)スルフィド類、4, 4'-ジヒドロ

1.4

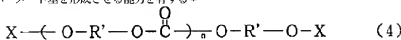
キシジフェニルスルホキシド、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホキシド等のビス(ヒドロキシアリール)スルホキシド類、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、3, 3'-ジフェニル-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、3, 3'-ジクロロ-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン類、ビス(4'-ヒドロキシフェニル)ケトン、ビス(3'-メチル-4'-ヒドロキシフェニル)ケトン等のビス(ヒドロキシアリール)ケトン類、

【0029】更には、6, 6'-ジヒドロキシ-2, 2', 3, 3'-テトラヒドロ-3, 3, 3', 3'-テトラメチル-1, 1'-スビロビ(1H-インデン)〔“スビロビインデンビスフェノール”〕、7, 7-ジヒドロキシ-3, 3', 4, 4'-テトラヒドロ-4, 4, 4', 4'-テトラメチル-2, 2'-スビロビ(2H-1ベンゾピラン)〔“スビロピロマン”〕、トランス-2, 3-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)-2-ブテン、9, 9-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)フルオレン、3, 3-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)-2-ブタン、1, 6-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)-1, 6-ヘキササンジオン、1, 1-ジクロロ-2, 2-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)エチレン、1, 1-ジブromo-2, 2-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)エチレン、1, 1-ジクロロ-2, 2-ビス(3'-フェノキシ-4'-ヒドロキシフェニル)エチレン、 $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -テトラメチル- α, α' -ビス(4'-ヒドロキシフェニル)-p-キシレン、 $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -テトラメチル- α, α' -ビス(4'-ヒドロキシフェニル)-m-キシレン、

【0030】3, 3-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)フタリド、2, 6-ジヒドロキシベンゼン p-ジオキシシ、2, 6-ジヒドロキシアントレン、2, 7-ジヒドロキシフェノキサチン、2, 7-ジヒドロキシ-9, 10-ジメチルフェナジン、3, 6-ジヒドロキシベンゾフラン、3, 6-ジヒドロキシベンゾチオフェン、4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、1, 4-ジヒドロキシナフタレン、1, 5-ジヒドロキシナフタレン、2, 6-ジヒドロキシナフタレン、2, 7-ジヒドロキシナフタレン、2, 7-ジヒドロキシビレン等が挙げられる。上記の芳香族ジヒドロキシ化合物の他にも、ハイドロキノン、レゾルシン等も同様に使用される。更には、例えば、ビスフェノールA 2モルとイソフタロイルクロライド又はテレフタロイルクロライド1モルとを反応させることにより製造することができるとして使用される芳香族ジヒドロキシ化合物は、ビスフェノールAである。

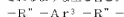
15

【0031】カーボネート前駆体としては、ハロゲン化カルボニル、ハロホーメート化合物、ジアルキルカーボネート化合物、シアリールカーボネート化合物、アルキルシアリールカーボネート化合物を挙げることができ、好ましくは、ハロゲン化カルボニルおよびハロホーメート化合物である。ハロゲン化カルボニルとしては、通常、ホスゲンと呼ばれる塩化カルボニルが用いられるが、塩素以外のハロゲンより誘導されるハロゲン化カルボニル、例えば、臭化カルボニル、ヨウ化カルボニル、フッ化カルボニル等でもよく、これらの混合物であってもよい。また、ハロホーメート基を形成させる能力を有する*



(式中、Xは水素原子またはハロカルボニル基を表し、少なくとも1個のXはハロカルボニル基であり、R'は2個の脂肪族基または芳香族基を表し、nは0または正の整数を表す) 一般式(4)で表される化合物は、脂肪族ジヒドロキシ化合物から誘導されるビスハロホーメート化合物およびオリゴマー状のビスハロホーメート化合物、および芳香族ジヒドロキシ化合物から誘導されるビスハロホーメート化合物およびオリゴマー状のビスハロホーメート化合物である。一般式(4)において、2個の脂肪族基R'としては、炭素数2〜20のアルキレン基および炭素数4〜12のシクロアルキレン基が挙げられ、例えば、直鎖状または分岐状のエチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、ヘプタチレン基、オクタチレン基、ノニレン基、デシレン基、ウンデシレン基、ドデシレン基等の2個の炭化水素基、また、シクロブチレン基、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基、シクロヘプタチレン基、シクロオクタチレン基、シクロノニレン基、シクロデシレン基、シクロウンデシレン基、シクロドデシレン基またはそれらの任意に置換された2個の環状炭化水素基である。

【0033】これらの脂肪族ジヒドロキシ化合物の具体例としては、エチレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,5-ヘキサジオール、1,7-ヘプタジオール、1,8-オクタジオール、1,9-ノナンジオール、1,10-デカンジオール、1,11-ウンデカンジオール、1,12-ドデカンジオール、ネオペンチルグリコール、2-エチル-1,6-ヘキサジオール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、1,3-シクロヘキサジオール、1,4-シクロヘキサジオール、2,2-ビス(4'-ヒドロキシシクロヘキシル)プロパン等を挙げることができる。また、2個の脂肪族基R'は、一般式(5)で表されるような基も含む。



(5) ※50

16

*化合物、例えば、ホスゲンの2量体であるトリクロメチルクロロホーメートやホスゲンの3量体であるビス(トリクロメチル)カーボネート等であっても良いが、通常はホスゲンを使用するのが好ましい。ハロホーメート化合物としては、ビスまたはモノハロホーメート化合物、オリゴマー状のビスまたはモノハロホーメート化合物が用いられ、代表的には一般式(4)(化1)で表される化合物を挙げることができる。

【0032】

【化1】

※(式中、R''は炭素数1〜6のアルキレン基を表し、Ar³は炭素数6〜12の2個の芳香族基を表す)一般式(5)において、R''基は炭素数1〜6のアルキレン基を表し、例えば、直鎖状または分岐状のメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基の2個の炭化水素基が挙げられ、Ar³基は、炭素数6〜12の2個の芳香族基を表し、フェニレン基、置換フェニレン基、ナフチレン基等が挙げられる。

【0034】この種の脂肪族ジヒドロキシ化合物の具体例としては、キシリレンジオール、1,4-ビス(2'-ヒドロキシエチル)ベンゼン、1,4-ビス(3'-ヒドロキシプロピル)ベンゼン、1,4-ビス(4'-ヒドロキシブチル)ベンゼン、1,4-ビス(5'-ヒドロキシペンチル)ベンゼン、1,4-ビス(6'-ヒドロキシヘキシル)ベンゼン等を挙げることができる。

一般式(4)において、R'基が芳香族基である芳香族ジヒドロキシ化合物としては、前述した芳香族ジヒドロキシ化合物、例えば、ビスフェノールA、ハイドロキノンを挙げることができる。さらに、オリゴマー状のビスまたはモノハロホーメート化合物は、同一分子中に構造の異なるR'基を有していてもよい。これらのハロホーメート化合物は、単独で使用しても、混合して使用してもよく、さらにハロゲン化カルボニルと混合して使用することも可能である。ジアルキルカーボネート化合物、ジアリールカーボネート化合物、アルキルアリールカーボネート化合物としては、ジメチルカーボネート、ジフェニルカーボネート、メチルフェニルカーボネート化合物、ハロゲン原子、ニトロ基等で置換されたジフェニルカーボネートおよびこれらの混合物が挙げられる。

【0035】界面重合法により本発明の芳香族ポリカーボネートを製造する場合、カーボネート前駆体としては、ハロゲン化カルボニルまたは/およびハロホーメート化合物が好ましく使用される。カーボネート前駆体は、気体、液体、固体のいずれの状態でも使用してもよいが、ハロゲン化カルボニルを使用する場合には、気体の

状態で使用するか、あるいは有機溶媒に溶解させた状態で有機溶媒溶液として使用することが好ましく、ハロホーメート化合物を使用する場合には、固体状態あるいは有機溶媒に溶解させた状態で有機溶媒溶液として使用することが好ましい。本発明の芳香族ポリカーボネートを、界面重合法により製造する場合には、公知の芳香族ポリカーボネートを製造する方法を用いることができる。例えば、少なくとも1種の芳香族ジヒドロキシ化合物とアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属塩、水および水と実質的に不溶性の有機溶媒の2相混合溶液中で、ハロゲン化カルボニルまたは/およびハロホーメート化合物を一般式(1-A)で表される化合物の存在下で作用させて、芳香族ポリカーボネートを製造する方法であり、より好ましくは、ポリカーボネート生成触媒の存在下で製造する方法である。

【0036】本発明の芳香族ポリカーボネートを界面重合法により製造するに際し、カーボネート前駆体として、例えば、ハロゲン化カルボニル化合物を使用する場合、その使用量は、芳香族ジヒドロキシ化合物の量に対し、約1.0～約1.3倍モルとなる量を使用するのが好ましい。1.0倍モルよりも極端に少ない量のハロゲン化カルボニル化合物を使用することは、未反応の芳香族ジヒドロキシ化合物を生じ結果となり、色調の良くない芳香族ポリカーボネートを生成する要因となる。また、1.3倍モルよりも過度に多いハロゲン化カルボニル化合物の使用は、未端がハロホーメート末端基で停止したオリゴマーを多量に生成することとなり、その結果、反応系内のオリゴマーのハロホーメート末端基とOH基(あるいはフェノート基)の割合が、ハロホーメート末端基が過剰になるため、通常の重合時間では、ハロホーメート末端基で重合停止された分子量の小さい芳香族ポリカーボネートを形成させることになるため好ましくない。

【0037】有機溶媒は、水に対して実質的に不溶性であり、かつ反応に対して不活性であり、芳香族ポリカーボネートを溶解するものであれば任意に使用可能である。例えば、ジクロロメタン、クロロホルム、1,2-ジクロロエタン、1,2-ジクロロエチレン、トリクロロエタン、テトラクロロエタン、ジクロロプロパン等の脂肪族塩素化合物或いは、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン等の芳香族塩素化合物のような塩素置換水素またはそれらの混合物を適当な有機溶媒として挙げることができる。またそれらの塩素置換水素またはそれらの混合物に、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等の芳香族炭化水素、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン等の脂肪族炭化水素を混合した有機溶媒を使用してもよい。特に好ましい有機溶媒はジクロロメタンである。

【0038】有機溶媒の使用量は、通常、重合終了時の芳香族ポリカーボネートを含有する有機溶媒溶液中の芳香族ポリカーボネートの濃度が約5～約35重量%程度

になるように使用するのが好ましい。芳香族ポリカーボネートの濃度が極端に低い場合には、多量の有機溶媒を必要とし、生産性の点から好ましくない。また芳香族ポリカーボネートの濃度が飽和濃度に近い濃度であると芳香族ポリカーボネートの有機溶媒溶液の粘度が異常に高くなるため、界面重合の反応効率の低下、重合後の有機溶媒溶液の取り扱い性の悪化等の問題点があり好ましくない。重合終了時の芳香族ポリカーボネートの有機溶媒溶液中の芳香族ポリカーボネートの濃度が、約10～約20重量%になるように有機溶媒を使用するのが特に好ましい。また、有機溶媒の使用量は水の使用量にも依存する。反応混合物が実質的に均一な乳化状態を維持するに必要な量であれば良く、通常、水相対有機相の容量比は約0.4～1.5:1とするのが好ましい。上記範囲より有機溶媒が少ない場合には、カーボネート前駆体およびハロホーメート基の加水分解が多くなり、また均一な乳化状態を形成する為に多大な攪拌動力を必要とし、また、上記範囲より有機溶媒が多い場合にも、より大きな攪拌動力を必要とするため、生産性の点からも好ましくない。

【0039】本発明の芳香族ポリカーボネートを製造する際に使用するアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属塩(以下、塩基と略記する)は、通常、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム等のアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属の水酸化物であって、比較的手が容易な点から水酸化ナトリウム、水酸化カリウムが好ましく、特に水酸化ナトリウムが好ましい。塩基は通常水溶液の状態で行われ、更にこの水溶液に芳香族ジヒドロキシ化合物を溶解させて反応に使用することが好ましい。この場合、芳香族ジヒドロキシ化合物の塩基性水溶液は一般に着色しやすいので、酸防止剤として重碳酸ナトリウム、ソジウムハイドロサルファイトあるいはソジウムポリハイドライド等の還元剤を添加して芳香族ジヒドロキシ化合物の塩基性水溶液を調整してもよい。界面重合法において使用する好適なポリカーボネート生成触媒(重合触媒、重縮合触媒とも呼ばれる)は、三級アミン、四級アンモニウム塩、三級ホスフィン、四級ホスホニウム塩あるいは含窒素複素炭化合物及びその塩、イミノエーテル及びその塩、アミド基を有する化合物等が挙げられる。好ましくは、三級アミンであるトリアルキルアミンであり、より好ましくは1位及び2位にある炭素原子上に分岐を持たず、アルキル基がC1～C4までのトリアルキルアミンであり、例えば、トリエチルアミン、トリ-n-プロピルアミン、ジエチル-n-プロピルアミン、トリ-n-ブチルアミン等が挙げられ、入手の容易さ、及び触媒効果が優れている点でトリエチルアミンが特に好ましい。ポリカーボネート生成触媒の使用量は、芳香族ジヒドロキシ化合物のモル数に対して約0.0005～約0.7モル%が好ましい。0.0005モル%より過度に少ない触媒量では、芳香

族ポリカーボネートを形成させるための触媒効果が充分でなく、非常に長い重合時間が必要となるため、経済的でなく好ましくない。また、触媒量が1.5モル%より過度に多くても、重合反応を特に進める効果はなく、過剰分のポリカーボネート生成触媒が無駄になるため好ましくない。ポリカーボネート生成触媒の添加時期は、本発明の芳香族ポリカーボネートを製造する際、反応前あるいは反応中に加えることができる。

【0040】界面重合法においては、反応温度は、約10℃～反応に使用する有機溶媒の沸点温度で本発明の芳香族ポリカーボネートを製造することが好ましい。10℃より極端に低い反応温度では、反応速度が遅くなり、反応効率が悪くなる。また冷却媒体あるいは冷却装置を必要としたりする等実用的にはなくなる。使用される有機溶媒が、ジクロロメタンである場合には、大気圧において、還流温度である約39℃で行うことができる。実際には、反応は通常、室温付近で開始され、それから反応熱により還流温度付近にまで上昇される。反応は通常大気圧で行うが、所望ならば、加圧下または減圧下で反応を行ってもよい。

【0041】なお、本発明の芳香族ポリカーボネートは、所望により、分岐化剤を添加することにより、分岐化された芳香族ポリカーボネートとすることができる。本発明の芳香族ポリカーボネートに対して適する分岐化剤は、例えば、3つ以上の芳香族性ヒドロキシ基、クロロメート基、カルボン酸基、カルボン酸クロライド基さらには活性なハロゲン原子を有する化合物を挙げることができ、具体例としては、フロログルシノール、1, 1, 4, 4-テトラキス(4'-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1, 3, 5-トリリス(4'-ヒドロキシフェニル)ペンゼン、1, 1, 2-トリリス(4'-ヒドロキシフェニル)プロパン、 $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -テトラキス(4'-ヒドロキシフェニル) 1, 4-ジエチルベンゼン、1-ヒドロキシ-2, 4-ビス(α -メチル- α -(4'-ヒドロキシフェニル)エチル)ベンゼン、2, 2, 5, 5-テトラキス(4'-ヒドロキシフェニル)ヘキサン、1, 1, 2, 3-テトラキス(4'-ヒドロキシフェニル)プロパン、2-(4'-ヒドロキシフェニル)-2-(2', 4'-ジヒドロキシフェニル)プロパン、4, 6-ジメチル-2, 4, 6-トリリス(4'-ヒドロキシフェニル)-2-ヘプテン、4, 6-ジメチル-2, 4, 6-トリリス(4'-ヒドロキシフェニル)ヘプタン、1, 4-ビス(4', 4"-ジヒドロキシトリフェニルメチル)ペンゼン、3, 3', 5, 5'-テトラヒドロキシジフェニルエーテル、トリリス(4'-ヒドロキシフェニル)ホスフィン、トリメチン酸トリクロライド、シアヌル酸クロライド、3, 3'-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)-2-オキソ-2, 3-ジヒドロインドール、3, 3'-ビス(4'-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)-2-オキソ-

2, 3-ジヒドロインドール等を挙げることができる。【0042】分岐化剤を使用する場合には、その使用量は、目的とする芳香族ポリカーボネートの粘度にあわせて変化させることができるが、通常、芳香族ジヒドロキシ化合物に対し0.05～2.0モル%程度用いるのが好ましい。

【0043】さらに、本発明の芳香族ポリカーボネートは、芳香族ポリエステルカーボネートをも包含するものであり、少なくとも1種の芳香族ジヒドロキシ化合物(例えば、一般式(2)で表される化合物)、カーボネート前駆体(例えば、ホスゲン)、2価のカルボン酸または該化合物の誘導体(例えば、米国特許第3169121号記載のイソフタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸ジクロライド、テレフタル酸ジクロライド等)および一般式(1-A)で表される化合物を用い、好適に芳香族ポリエステルカーボネートを製造することができる。この際、2価のカルボン酸または該化合物の誘導体の使用量は、芳香族ジヒドロキシ化合物に対し、30～80モル%程度用いるのが好ましい。

【0044】また、本発明の芳香族ポリカーボネートを製造する際には、当業者ですでに公知の溶液重合法を利用することもでき、例えば、ヒリジン溶液中で、芳香族ジヒドロキシ化合物、カーボネート前駆体として、ハロゲン化カルボニルまたは/およびハロホモメート化合物および一般式(1-A)で表される化合物を約0～50℃で作用させることにより製造することができる。ジアルキルカーボネート化合物、アルキルアリールカーボネート化合物または/およびジアリールカーボネート化合物を用いて、芳香族ジヒドロキシ化合物と一般式(1-A)で表される化合物とより本発明の芳香族ポリカーボネートを製造する場合には、ジアルキルカーボネート化合物、アルキルアリールカーボネート化合物または/およびジアリールカーボネート化合物、芳香族ジヒドロキシ化合物と一般式(1-A)で表される化合物との混合物を、約60～約300℃の温度で、常圧、加圧下または減圧下で、必要に応じてエステル交換触媒(例えば、金属酸化物、水酸化物、炭酸塩等)の存在下で、当業者ですでに公知のエステル交換法により製造することができる。本発明の芳香族ポリカーボネートは、界面重合法または溶液重合法により製造した場合、通常該芳香族ポリカーボネートを含有する有機溶媒溶液を水層と分離した後、水洗浄により、実質的に電解質が無くなるまで洗浄した後、該有機溶媒溶液から公知の方法により有機溶媒を除去して、本発明の芳香族ポリカーボネートを得ることができる。また、エステル交換法により製造された芳香族ポリカーボネートは、エステル交換条件下で溶融した芳香族ポリカーボネートを、直接ベレット化あるいは成形物へと加工することも可能である。

【0045】本発明の芳香族ポリカーボネートは、特定の有機溶媒(例えば、ジクロロメタン等のハロゲン化炭

化素系溶媒)に可溶であり、該有機溶媒よりフィルムのような成形加工品に加工し得る。本発明の芳香族ポリカーボネートは、熱可塑性であり、溶融物から射出成形、押し出し成形、吹き込み成形、積層等の公知の成形法により容易に成形加工される。

【0046】本発明の芳香族ポリカーボネートは、他の芳香族ポリカーボネートあるいはポリエチレンテレフタレートやポリ(1,4-ブチレンテレフタレート)等のポリエステルと混合し得る。また、本発明の芳香族ポリカーボネートには、芳香族ポリカーボネートに加工時の熱安定性、耐光性、耐熱性、耐湿性、耐薬品性およびその他の性質を付与する目的で、芳香族ポリカーボネートの製造時または製造後に公知の方法で、極めて広範囲にわたる添加剤、安定剤、難燃剤および充填剤、すなわち加工および熱安定剤、酸化防止剤、加水分解安定剤、耐衝撃安定剤、紫外線吸収剤、難燃剤、有機ハロゲン化合物、アルカリ金属スルホン酸塩、ガラス繊維、ガラスビーズ、硫酸バリウム、TiO₂等を添加しても良い。

【0047】

【実施例】以下、実施例により本発明を更に詳しく説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

実施例1 例示番号7の末端基を有する芳香族ポリカーボネートの製造

101のバッフル付フラスコに、三段六枚羽根の攪拌機および還流冷却管を設け、このフラスコに、ビスフェノールA 91.2g(4.0モル)、4-(1'-ヒドロパフルオロエチルオキシ)安息香酸 32.4g(0.136モル、ビスフェノールAに対して3.4モル%)、ジクロロメタン41及脱イオン水41を入れ、懸濁液とし、フラスコ内の底素を除去する為に窒素バージを行った。次に、上記懸濁液にジブタミドロサルファイト1.2gおよび苛性ソーダ3.2g(10.8モル)を溶解した水溶液2.2lを供給し、15℃でビスフェノールAを溶解した。この溶液に、ホスゲン4.95g(5.0モル)を8.25g/分の速度で供給した。反応温度は39℃まで上昇し、ジクロロメタンの還流が確認された。ホスゲンの供給が完了した後、トリエチルアミン0.64gを添加して、反応液をさらに90分間攪拌し、重合反応を行った。その後、反応液を静置し、有機層を分液し、塩酸により中和し、電解質が無くなるまで脱イオン水で洗浄した。このようにして得られた芳香族ポリカーボネートのジクロロメタン溶液に、トルエン2lと水5lを加え、98℃まで加熱することによりジクロロメタン及びトルエンを留去して、芳香族ポリカーボネートの粉体を得た。得られた芳香族ポリカーボネートの数平均分子量は20900、重量平均分子量は51200であった。尚、ガラス転移点は149℃であった。

【0048】実施例2 例示番号8の末端基を有する

芳香族ポリカーボネートの製造

実施例1において、4-(1'-ヒドロパフルオロエチルオキシ)安息香酸を用いる代わりに、4-(1'-ヒドロパフルオロブチルオキシ)安息香酸46.0g(ビスフェノールAに対して3.4モル%)を用いた以外は、実施例1と同様に芳香族ポリカーボネートを製造した。得られた芳香族ポリカーボネートの数平均分子量は21100、重量平均分子量は50900であった。尚、ガラス転移点は147℃であった。

【0049】実施例3 例示番号12の末端基を有する芳香族ポリカーボネートの製造

実施例1において、4-(1'-ヒドロパフルオロエチルオキシ)安息香酸を用いる代わりに、4-(1',1'-ジヒドロパフルオロヘキシルオキシ)フェノール5.3g(ビスフェノールAに対して3.4モル%)を用いた以外は、実施例1と同様に芳香族ポリカーボネートを製造した。得られた芳香族ポリカーボネートの数平均分子量は20800、重量平均分子量は50700であった。尚、ガラス転移点は144℃であった。

【0050】実施例4 例示番号14の末端基を有する芳香族ポリカーボネートの製造

実施例1において、4-(1'-ヒドロパフルオロエチルオキシ)安息香酸を用いる代わりに、4-(1',1',7'-トリヒドロパフルオロヘプチルオキシ)フェノール5.7g(ビスフェノールAに対して3.4モル%)を用いた以外は、実施例1と同様に芳香族ポリカーボネートを製造した。得られた芳香族ポリカーボネートの数平均分子量は21100、重量平均分子量は51200であった。尚、ガラス転移点は143℃であった。

【0051】実施例5 例示番号23の末端基を有する芳香族ポリカーボネートの製造

実施例1において、4-(1'-ヒドロパフルオロエチルオキシ)安息香酸を用いる代わりに、4-(1',1',2',2',3',3',4',4',5',5'-デカヒドロパフルオロデシルオキシ)フェノール5.7g(ビスフェノールAに対して3.2モル%)を用いた以外は、実施例1と同様に芳香族ポリカーボネートを製造した。得られた芳香族ポリカーボネートの数平均分子量は22000、重量平均分子量は55000であった。尚、ガラス転移点は141℃であった。

【0052】実施例6 例示番号26の末端基を有する芳香族ポリカーボネートの製造

実施例1において、4-(1'-ヒドロパフルオロエチルオキシ)安息香酸を用いる代わりに、4-(1',1'-ジヒドロパフルオロヘキシルオキシ)-3-メチルフェノール5.2g(ビスフェノールAに対して3.4モル%)を用いた以外は、実施例1と同様に芳香族ポリカーボネートを製造した。得られた芳香族ポリカーボネートの数平均分子量は20600、重量平均分子

23

量は50700であった。尚、ガラス転移点は144℃であった。

【0053】実施例7 例示番号30の末端基を有する芳香族ポリカーボネートの製造

実施例1において、4-(1'-ヒドロパーフアルオエチルオキシ)安息香酸を用いる代わりに、4-(1', 1'-ジヒドロパーフアルオヘキシルオキシ)-3-クロロフェノール5.8g(ビスフェノールAに対して3.4モル%)を用いた以外は、実施例1と同様に芳香族ポリカーボネートを製造した。得られた芳香族ポリカーボネートの数平均分子量は20500、重量平均分子量は50500であった。尚、ガラス転移点は144℃であった。

【0054】実施例8 例示番号38の末端基を有する芳香族ポリカーボネートの製造

実施例1において、4-(1'-ヒドロパーフアルオエチルオキシ)安息香酸を用いる代わりに、4-(1', 1'-ジヒドロパーフアルオブチルオキシ) 1-ナフトール4.6g(ビスフェノールAに対して3.4モル%)を用いた以外は、実施例1と同様に芳香族ポリカーボネートを製造した。得られた芳香族ポリカーボネートの数平均分子量は20900、重量平均分子量は51200であった。尚、ガラス転移点は146℃であった。

【0055】実施例9 例示番号46の末端基を有する芳香族ポリカーボネートの製造

実施例1において、4-(1'-ヒドロパーフアルオエチルオキシ)安息香酸を用いる代わりに、5-(1', 1'-ジヒドロパーフアルオヘキシルオキシ)-1-ナフトール6.0g(ビスフェノールAに対して3.4モル%)を用いた以外は、実施例1と同様に芳香族ポリカーボネートを製造した。得られた芳香族ポリカーボネートの数平均分子量は20700、重量平均分子量は50900であった。尚、ガラス転移点は145℃であった。

【0056】実施例10 例示番号52の末端基を有する芳香族ポリカーボネートの製造

実施例1において、4-(1'-ヒドロパーフアルオエチルオキシ)安息香酸を用いる代わりに、6-(1', 1'-ジヒドロパーフアルオペンチルオキシ)-2-ナフトール5.3g(ビスフェノールAに対して3.4モル%)を用いた以外は、実施例1と同様に芳香族ポリカーボネートを製造した。得られた芳香族ポリカーボネートの数平均分子量は20900、重量平均分子量は51200であった。尚、ガラス転移点は144℃であった。

【0057】実施例11 例示番号60の末端基を有する芳香族ポリカーボネートの製造

実施例1において、4-(1'-ヒドロパーフアルオエチルオキシ)安息香酸を用いる代わりに、7-(1'-

24

ヒドロパーフアルオペンチルオキシ)-2-ナフトール5.8g(ビスフェノールAに対して3.4モル%)を用いた以外は、実施例1と同様に芳香族ポリカーボネートを製造した。得られた芳香族ポリカーボネートの数平均分子量は20400、重量平均分子量は50600であった。尚、ガラス転移点は144℃であった。

【0058】実施例12 例示番号70の末端基を有する芳香族ポリカーボネートの製造

実施例1において、4-(1'-ヒドロパーフアルオエチルオキシ)安息香酸を用いる代わりに、4-(4'-(1'-ヒドロパーフアルオエチルオキシ)フェニル)フェノール3.8g(ビスフェノールAに対して3.4モル%)を用いた以外は、実施例1と同様に芳香族ポリカーボネートを製造した。得られた芳香族ポリカーボネートの数平均分子量は20600、重量平均分子量は51100であった。尚、ガラス転移点は149℃であった。

【0059】実施例13 例示番号72の末端基を有する芳香族ポリカーボネートの製造

実施例1において、4-(1'-ヒドロパーフアルオエチルオキシ)安息香酸を用いる代わりに、4-(4'-(1', 1'-ジヒドロパーフアルオブチルオキシ)フェニル)フェノール5.0g(ビスフェノールAに対して3.4モル%)を用いた以外は、実施例1と同様に芳香族ポリカーボネートを製造した。得られた芳香族ポリカーボネートの数平均分子量は20800、重量平均分子量は50700であった。尚、ガラス転移点は147℃であった。

【0060】比較例1

比較のため、実施例1において、4-(1'-ヒドロパーフアルオエチルオキシ)安息香酸を用いる代わりに、p-tert-ブチルフェノール2.0g(ビスフェノールAに対して3.4モル%)を用いた以外は、実施例1と同様に芳香族ポリカーボネートを製造した。得られた芳香族ポリカーボネートの数平均分子量は21000、重量平均分子量は51200であった。尚、ガラス転移点は148℃であった。

【0061】比較例2

比較のため、実施例1において、4-(1'-ヒドロパーフアルオエチルオキシ)安息香酸を用いる代わりに、4-(n-ヘキシルオキシ)フェノール2.6g(ビスフェノールAに対して3.4モル%)を用いた以外は、実施例1と同様に芳香族ポリカーボネートを製造した。得られた芳香族ポリカーボネートの数平均分子量は20800、重量平均分子量は51100であった。尚、ガラス転移点は138℃であった。

【0062】尚、各実施例および比較例で製造した各芳香族ポリカーボネートの分子量は、GPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー、昭和電工(株)社製、GPCシステム-11)で測定したものである。また、

各実施例および各比較例で製造した各芳香族ポリカーボネートのガラス転移点(T_g、℃)は、DSC〔マックスサイエンス(株)社製、DSC-3100〕を用い、昇温速度は16℃/分の条件で測定した。また、第1表(表1)には、各実施例および比較例で製造した各芳香族ポリカーボネートの加水分解安定性試験結果を示し、

*た。尚、加水分解安定性試験としては、各芳香族ポリカーボネートのキャストフィルム(厚さ30μm)を、80℃の熱水中に120時間浸漬した後の重量平均分子量(Mw)を測定し、試験前(浸漬前)の重量平均分子量からの減少率(%)を下記式より求めた。数値が小さい程、加水分解安定性に優れていることを示している。

$$\text{Mw減少率(\%)} = \frac{\text{試験前のMw} - \text{試験後のMw}}{\text{試験前のMw}} \times 100$$

【0063】

【表1】

第1表

	Mw減少率 (%)
実施例1	0.5
実施例2	0.4
実施例3	0.3
実施例4	0.5
実施例5	0.3
実施例6	0.4
実施例7	0.6
実施例8	0.5
実施例9	0.2
実施例10	0.6
実施例11	0.3
実施例12	0.4
実施例13	0.3
比較例1	4.7
比較例2	4.5

試験前のMw

10※-1は、p-tert-ブチルフェノールまたは4-(n-ヘキシルオキシ)フェノールにより末端封止されている芳香族ポリカーボネートに比べ、加水分解安定性に優れていることが判る。

【0064】

【発明の効果】本発明により、加水分解安定性に優れた芳香族ポリカーボネートを提供することが可能になった。

20

30

第1表に示した結果から、本発明の芳香族ポリカーボネ※

フロントページの続き

(72)発明者 伊藤 友倫
神奈川県横浜市長区笠岡町1190番地 三井
東圧化学株式会社内

(72)発明者 山口 彰宏
神奈川県横浜市長区笠岡町1190番地 三井
東圧化学株式会社内